

**ZWEIPHOTONEN-PHOTOEMISSION AUS
BILD-POTENTIALZUSTÄNDEN VON SILBER**

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians Universität
München

KARL GIESEN

1986



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Zweiphotonen-Photoemission aus Bildpotentialzuständen
von Silber**

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Karl Giesen
aus Dreimühlen

München, den 5. Juni 1986

1. Gutachter : Prof. Dr. W. Steinmann
2. Gutachter : Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung : 29. Juli 1986

I.	E i n l e i t u n g	1
II.	Die experimentelle Anordnung	6
II.1.	Die Lichtquelle	6
II.2.	Das UHV-System, Präparation der Proben	8
II.3.	Der Elektronenenergieanalysator	10
II.3.1.	Berechnung, Konstruktion und Aufbau der elektrostatischen Linsen	18
II.4.	Datenaufnahme und Test der Anlage	23
II.4.1.	Bestimmung der Energieauflösung	25
II.4.2.	Bestimmung der Winkelauflösung	28
II.4.3.	Nachweis der Winkeltreue	29
II.4.4.	Bestimmung der Austrittsarbeit	30
III.	Bildladungszustände an Metalloberflächen	33
III.1.	Photoanregung und Ionisation von Bildladungs- zuständen	38
III.1.1.	Anregungsmechanismen bei der Ag(111)-Oberfläche.	41
III.1.2.	Anregungsmechanismen bei der Ag(100)-Oberfläche.	43
IV.	Experimentelle Ergebnisse an der Ag(111)- Oberfläche	45
IV.1.	Einphotonen-Photoemission von Ag(111)	45
IV.2.	Energieverteilungsmessungen der Zweiphotonen- Photoemission an Ag(111)	48
IV.2.1.	Der "pooling peak"	57

IV.2.2.	Bestimmung der effektiven Masse der Elektronen im Bildladungszustand	62
IV.2.3.	Bestimmung der Bindungsenergie der Bild- ladungszustände	65
IV.2.4.	Variation der Lichtintensität	66
V.	Experimentelle Ergebnisse an der Ag(100)-Oberfläche	67
V.1.	Einphotonen-Photoemission von Ag(100)	67
V.2.	Energieverteilungsmessungen der Zweiphotonen- Photoemission an Ag(100)	68
V.3.	Bestimmung der effektiven Masse der Elektronen im Bildladungszustand	73
V.4.	Vergleich der Photoemissionsintensitäten aus den Bildladungszuständen von Ag(111) und Ag(100)	75
VI.	D i s k u s s i o n	77
VI.1.	Das Wasserstoffmodell	78
VI.2.	Das Korrugationsmodell	78
VI.3.	Das Phasenanalysenmodell	82
VI.3.1.	Bindungsenergie an den (111)-Oberflächen	86
VI.3.2.	Bindungsenergie an den (100)-Oberflächen	86
VI.3.3.	Kritische Anmerkungen zum Phasenanalysenmodell	87
VI.4.	Weitere Modelle	89
VI.5.	Effektive Masse der Bildladungselektronen	91
VII.	Z u s a m m e n f a s s u n g	92
VIII.	L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s	94

I. E I N L E I T U N G

Photoelektronenspektroskopie wurde in den vergangenen zwei Jahrzehnten zu einer der wichtigsten experimentellen Methoden zur Bestimmung der Bandstruktur von Festkörpern entwickelt. Die Grundlage zur Beschreibung des photoelektrischen Effektes liefert die von Einstein aufgestellte Gleichung:

$$(I.1.) \quad E_{\text{kin}} = h\nu - \phi ,$$

welche beinhaltet, daß die maximale kinetische Energie der Photoelektronen im Außenraum gleich der Photonenenergie $h\nu$ des anregenden Lichtquants abzüglich der oberflächenspezifischen Austrittsarbeit ϕ ist. Es ist deshalb möglich, besetzte elektronische Zustände unterhalb der Fermienergie (E_F) über das Vakuumniveau (E_{vac}) hinaus anzuregen und im Außenraum zu detektieren. Mit Hilfe eines winkelauflösenden Energieanalyzers kann die Energie sowie der Emissionswinkel der Photoelektronen im Außenraum bestimmt werden. Die bisher erreichbare Energie- und Winkelauflösung der Experimente ermöglichen die Bestimmung von absoluten Energien mit einer Genauigkeit von 10-20 meV bei einer Winkelauflösung von $\pm 1^\circ$.

Erst seit etwa drei Jahren ist der Energiebereich zwischen Fermienergie und Vakuumniveau mit der Methode der **inversen Photoemission** (Bremsstrahlungs- oder Isochromatenspektroskopie) experimentell auf direktem Weg zugänglich /1/,/2/. Inverse Photoemission ist im wesentlichen die Umkehrung der Einphotonen-Photoemission. Monoenergetische Elektronen der Energie E_i werden auf einen Festkörper eingestrahlt. Aus dem freien-elektronenartigen Anfangszustand E_i kann das Elektron einen strahlenden Übergang in einen leeren Endzustand oberhalb der Fermienergie machen. Über die Energie der dabei ausgesandten Strahlung erhält man Informationen über den Endzustand E_f . Bei inverser Photoemission wird die Strahlung energieselektiv nachgewiesen, während bei der Bremsstrahlungs- oder Isochromatenspektroskopie die Energie der Elektronen variiert und die erzeugte Bremsstrahlung in einem festen Energieintervall detektiert wird. Die bisher erreichte

Energie- und Winkelauflösung ist in vielen Fällen nicht ausreichend, um die Lage unbesetzter Zustände hinreichend genau festzulegen. Bindungsenergien können nur mit einer Genauigkeit von etwa 150-200 meV bestimmt werden (Winkelauflösung $\geq 5^\circ$), d.h., die experimentelle Auflösung ist um den Faktor 10 schlechter als bei Einphotonen-Photoemission (1PPE).

Eine andere Methode zur Untersuchung unbesetzter elektronischer Zustände ist die **Zweiphotonen-Photoemission** (2PPE). Schon Anfang der 50'er Jahre haben Makinson und Buckingham /3/ darauf hingewiesen, daß mit Licht genügend hoher Leistung Zweiphotonen-Photoemission an Festkörpern möglich sei. In einem Zweiphotonen-Absorptionsprozeß, wie er zur Anregung der Photoelektronen bei der Zweiphotonen-Photoemission notwendig ist, wird von einem Valenzbandelektron die Energie eines Lichtquants ($h\nu < \Phi$, Φ = Austrittsarbeit) absorbiert, wobei das Elektron in einen reellen oder virtuellen Zwischenzustand zwischen E_F und E_{vac} angeregt wird. Durch Absorption eines zweiten Lichtquants in diesem Zwischenzustand kann das Elektron in einen Endzustand oberhalb des Vakuumniveaus angeregt werden. Die kinetische Energie und der Emissionswinkel des Photoelektrons beinhalten Informationen über energetische Lage und Dispersion des Zwischenzustandes. Die Methode der Photoemissionsmessung mit einem zweistufigen Anregungsprozeß bietet somit die Möglichkeit, die Bindungsenergie unbesetzter Zustände zu bestimmen /83/. Da die Energieverteilung (EDC) mit der gleichen experimentellen Anordnung wie bei der Einphotonen-Photoemission gemessen werden kann, sollte die erreichbare Energie- und Winkelauflösung mit dieser vergleichbar sein.

An die anregende **Lichtquelle** für die Zweiphotonen-Photoemissions-Experimente sind wegen des geänderten Anregungsprozesses auch spezielle Anforderungen zu stellen: Die Wahrscheinlichkeit der Anregung eines Zwischenniveaus ist ebenso wie die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zwischen-niveau in den Endzustand proportional zur Lichtintensität, d.h., die Gesamtwahrscheinlichkeit für eine Zweiphotonenanregung ist proportional dem Quadrat der Lichtintensität. Damit ergibt sich die Notwendigkeit einer möglichst großen Photonenflußdichte der anregenden Lichtquelle. Zur selektiven

Anregung von Energiezuständen ist es notwendig, daß das anregende Licht monochromatisch ist. Beide geforderten Eigenschaften werden von Laserlicht erfüllt. Wegen der großen thermischen Belastung der Proben bei Verwendung von Dauerstrichlasern kommen nur gepulste Laser für die 2PPE-Anregung in Frage. Neben der hohen Photonenflußdichte bei kurzer Pulsdauer ist auch die Durchstimmbbarkeit des Lasers ein wichtiges Kriterium: Die Austrittsarbeit der meisten Metalle und Halbleiter beträgt etwa 3 - 5.5 eV. Zur Anregung bzw. Ionisierung von Zwischenzuständen unterhalb des Vakuumniveaus wird deshalb eine Photonenenergie von 3 bis 5.5 eV benötigt. Diese Forderungen werden von Excimer-Laser gepumpten Farbstofflasern erfüllt.

Der Schwerpunkt bisheriger 2PPE-Messungen lag in der Bestimmung von Ausbeutekurven /8/, /9/. Der Energiebereich war bei den meisten Experimenten noch sehr eingeschränkt, da effektive Lichtquellen (Excimer-Laser) erst in den letzten Jahren zur Verfügung standen. Erste Energieverteilungsmessungen von Zweiphotonen-Photoelektronen stammen von M.Wautelet und L.D.Laude /80/, H.W.Rudolf /9/, R.T.Williams et al. /81/, /82/ und K.Giesen et al. /83/. Die erreichte Energieauflösung dieser Messungen war jedoch gering ($\Delta E(\text{FWHM}) > 200 \text{ meV}$). J.Bokor et al. /11/ konnten unbesetzte Oberflächenzustände an der InP(110)-Oberfläche mit 2PPE-Messungen bei guter Energieauflösung, aber fester Photonenenergie bestimmen.

Mit der in dieser Arbeit beschriebenen Apparatur ist es erstmals möglich, Energieverteilungen der Zweiphotonen-Photoemission mit guter Energie- und Winkelauflösung ($\Delta E(\text{FWHM}) \leq 50 \text{ meV}$, $\varphi \leq \pm 2^\circ$) im gesamten Energiebereich zwischen E_{vac} und E_F zu messen. Die kontinuierliche Durchstimmbbarkeit der Lichtquelle ermöglicht insbesondere die resonante Anregung von Zwischenzuständen, was eine wesentlich effektivere Anregung erlaubt. Durch Variation der Polarisation des anregenden Lichtes kann der Symmetriecharakter der beteiligten Energieniveaus bestimmt werden. Mit der hier vorgestellten experimentellen Anordnung ist neben der 2PPE-Messung auch die Messung der Energieverteilung von 1PPE möglich. Dies ist aus zwei Gründen von besonderer Bedeutung:

- i.) für die Zweiphotonenanregung ist die Charakterisierung der besetzten Anfangszustände notwendig;
- ii.) die Bildladungszustände, welche in dieser Arbeit untersucht werden, sind an das Vakuumniveau der Oberfläche gekoppelt. Zur genauen Bestimmung der Bindungsenergie dieser Bildladungszustände ist deshalb die Kenntnis der Austrittsarbeit Φ der jeweiligen Kristallfläche notwendig. Dies ist durch Messung der Breite des Einphotonenspektrums möglich.

Neben unbesetzten Volumenzuständen sind unbesetzte Oberflächenzustände in den letzten Jahren in den Vordergrund experimenteller Arbeiten mit inverser Photoemission gerückt. P.D.Johnson und N.V.Smith /25/ haben erstmals unbesetzte Zustände mit inverser Photoemission (PE) beobachtet, welche an das Vakuumniveau der Metalloberfläche gebunden sind. Diese sog. **Bildladungszustände** treten dann auf, wenn das Vakuumniveau in einer Bandlücke der projizierten Volumenbandstruktur liegt. Ein Elektron, welches sich vor der Kristalloberfläche befindet, induziert im innern des Kristalls eine Bildladung. Diese Bildladung führt im Außenraum ab einigen Angström vor der Oberfläche zu einem Coulomb-artigen Potential. Das Elektron im Außenraum kann durch das Potential seiner Bildladung gefangen werden, wenn es durch eine Bandlücke daran gehindert wird, in den Kristall einzudringen.

In grober Näherung läßt sich das Potential vor der Kristalloberfläche mit einem Coulomb-artigen $-1/4z$ Potential beschreiben /18/. Die Annahme einer unendlich hohen Potentialbarriere an der Kristalloberfläche führt zu Rydberg-ähnlichen Bindungsenergien für die Elektronen in den Bildpotentialzuständen /19/:

$$(I.2) \quad E_B^n = -1/16 \text{ Rydberg } 1/n^2 \quad ; \quad n \geq 1, \quad k_{||} = 0,$$

d.h., für den niedrigsten Zustand der Serie erhält man in diesem Modell eine Bindungsenergie von -0.85 eV (Vakuumenergie $E_{\text{vac}} = 0$).

Mit wachsender Quantenzahl n verschiebt sich das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bildpotentialzustände

weit vor die Kristalloberfläche ($n = 1: \langle z \rangle \approx 3-5 \text{ \AA}$, $n = 2: \langle z \rangle \approx 10-12 \text{ \AA}$ /56/). Daraus folgt, daß die Elektronen in höher angeregten Quantenzuständen wegen des großen Abstandes zur Kristalloberfläche kaum mehr von spezifischen Eigenschaften des Kristalls, wie z.B. der Korrugation oder der Oberflächenbandstruktur, beeinflußt werden. Bei den untersten Bildpotentialzuständen ist dagegen eine Abhängigkeit von den Kristalleigenschaften zu erwarten. In letzter Zeit wurden mehrere Modelle vorgeschlagen, welche Kristalleigenschaften berücksichtigen /28/, /39/, /45/, /48/.

Die Energieauflösung der inversen Photoemission erlaubt es nicht, eindeutige Aussagen über den Einfluß der Kristalloberflächen auf die Bildpotentialzustände zu machen.

In dieser Arbeit wird am Beispiel der Bildpotentialzustände von Ag gezeigt, daß mit der Methode der Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie unbesetzte Zustände mit großer Präzision bestimmt werden können. An der Ag(111)-Oberfläche konnten erstmals drei Zustände der Bildladungsserie beobachtet werden. Die Genauigkeit der Messungen ermöglicht es, die verschiedenen theoretischen Modelle auf ihre Gültigkeit hin zu testen.

II. Die experimentelle Anordnung

Der experimentelle Aufbau gliedert sich in zwei Bereiche: die Lichtquelle (Laser) und die UHV-Kammer. Im folgenden Kapitel werden die einzelnen Komponenten der Apparatur in ihrem Aufbau und ihrer Funktion beschrieben. Der Aufbau des Farbstoff-Lasers und der dazugehörenden optischen Komponenten wurde von F.Hage /60/ durchgeführt. Die Beschreibung dieses Teils der Apparatur beschränkt sich deshalb auf die zum Verständnis notwendigen Dinge. In /60/ findet man eine detaillierte Beschreibung.

II.1. Die Lichtquelle

Abb. II.1.1. zeigt schematisch den Aufbau der Lichtquelle (Laser) sowie den Strahlengang.

Als Pumplaser für den Farbstofflaser wurde ein XeCl-Excimer Laser (Fa.LAMBDA-PHYSIK Göttingen; Typ EMG102E) verwendet. Dieser hat eine Pulsenergie von etwa 100 mJ bei 10 ns Pulsdauer und einer Wiederholfrequenz bis zu 100 Hz. Die Photonenenergie beträgt 4.0 eV bei Verwendung von XeCl als Lasergas.

Etwa 8% des Excimer-Laser-Lichtes wurden mit einer Quarzplatte ausgekoppelt und zum Pumpen der Oszillatorstufe des Farbstofflasers verwendet. Die Frequenzabstimmung des Oszillators erfolgte durch Drehung eines optischen Gitters. Auf eine Strahlaufweitung zur besseren Ausleuchtung des Gitters konnte verzichtet werden, da die Bandbreite des Farbstofflasers für die 2PPE-Spektroskopie hinreichend gering war ($\Delta h\nu < 1 \text{ meV}$, /60/). Mit dem restlichen Excimer-Laser-Licht wurde die Verstärkerstufe des Farbstofflasers gepumpt. Die Lichtintensität konnte durch Drehen eines Polarisators, welcher sich vor dem Verdopplerkristall im Strahlengang befand, kontinuierlich abgeschwächt werden. Der Abstimmbereich des unverdoppelten Lichtes reichte von 2 bis 3.8 eV. Der Wirkungsgrad des zweistufigen Farbstofflasers betrug etwa 10%. Um Photonenenergien bis zu 5 eV zu erreichen, wurde das Farbstoff-Laser-Licht frequenzverdoppelt. Der dazu verwendete KDP-Kristall (Kaliumdihydrogenphosphat) hat eine Ausbeute von

etwa 1%, so daß die maximal zur Verfügung stehende Lichtintensität etwa $100 \mu\text{J}$ bei ungefähr 10 ns Pulsbreite betrug. Das verdoppelte Laserlicht war nahezu vollständig polarisiert ($>99.9\%$). Durch Drehung des Verdopplers und des Polarisators um 90° konnte die Polarisationsrichtung von s- auf p-Polarisation geändert werden. Der Lichteinfallswinkel auf die Probe betrug 45° .

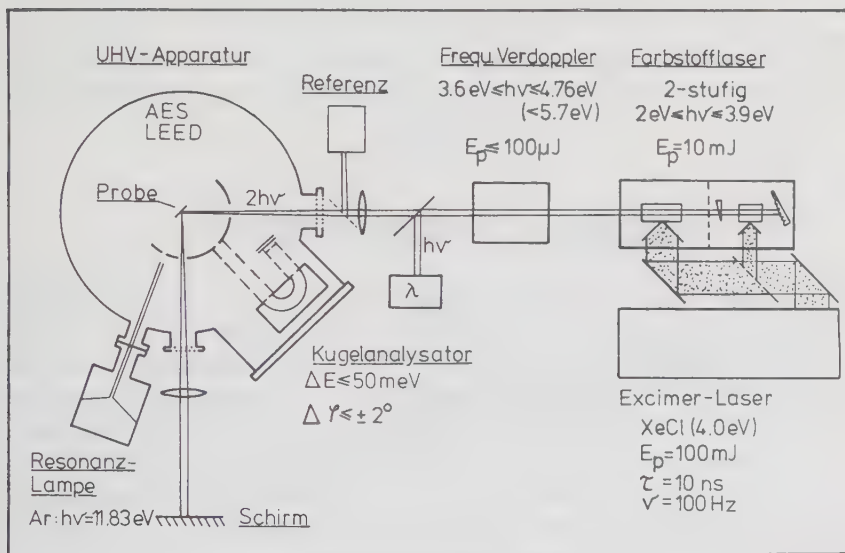


Abb. II.1.1.1.: Schematischer Aufbau der Lichtquelle und des Strahlenganges.

Die Größe des Lichtflecks auf der Probe konnte durch ein teleskopisches Abbildungssystem festgelegt werden. Um Größe und Position des Lichtflecks auf der Probe zu kontrollieren, wurde die Probenoberfläche mittels einer Linse auf einen Schirm außerhalb des Vakuums vergrößert abgebildet.

Da der Frequenzverdoppler neben der Frequenz $2h\nu$ auch die Grundfrequenz des Farbstofflasers durchläßt, mußte diese mit Hilfe eines UG-Filters abgetrennt werden. Dazu wurde das Filter unter einem Winkel von 45° in den Strahlengang nach dem Verdoppler gestellt. Der durchgelassene Anteil der Grundfrequenz war kleiner $1 \cdot 10^{-4}$. Mittels eines Gittermonochromators konnte die Wellenlänge des reflektierten $1h\nu$ -Lichtes auf 1 nm genau bestimmt werden.

Zur Kontrolle der Lichtintensität wurden einige Prozent des verdoppelten Lichtes auf eine Photodiode reflektiert, mit der die relative Intensität bestimmt werden konnte. Mit einem Na-Salzilatschirm vor der Photodiode wurde sichergestellt, daß deren Empfindlichkeit im relevanten Photonenenergiebereich (3.5 eV bis 4.8 eV) unabhängig von der Photonenenergie ist /84/. Dies war zur Messung von Resonanzkurven (Photoemissionssignal als Funktion der Photonenenergie, s.Kap.IV.2.) erforderlich. Ein geeichter pyroelektrischer Detektor (GEN-TEC:ED200) diente zur absoluten Bestimmung der Lichtintensität.

II.2. Das UHV-System, Präparation der Proben

Abb.II.2.1. zeigt schematisch den Aufbau der UHV-Kammer. Das System besteht aus folgenden Komponenten:

- 1.) dem zylindrischen Vakuumgefäß aus V2A-Stahl zur Aufnahme von Elektronenenergieanalysator mit Mu-Metall-Abschirmung, LEED-System, Ionenkanone, Probenmanipulator Edelgasresonanzlampe und Quadrupolmassenspektrometer;
- 2.) dem Pumpsystem bestehend aus: Drehschiebervorpumpe, Öldiffusionspumpe, Turbomolekularpumpe, Ionengetterpumpe und Titansublimationspumpe;
- 3.) dem Gaseinlaßsystem für Sputtergase und für die Edelgase der Resonanzlampe;
- 4.) UV durchlässigen Lichtein- und austrittsfenster ("Suprasil") sowie Sichtfenstern.

In dem Rezipient wurde ein Basisdruck im unteren 10^{-10} Torr Bereich erreicht.

Die Probenpräparation (Ar-Ionen-Sputtern und Heizen) sowie die Kontrolle der Oberflächenbeschaffenheit (Auger-Spektroskopie und LEED (Low Energy Elektron Diffraction)) wurde im oberen Teil der Vakuumkammer durchgeführt. In der unteren Ebene befindet sich der Elektronenenergie-Analysator, welcher mit einem doppelten Mu-Metall Behälter gegen äußere Magnetfelder abgeschirmt ist. Die Probe ist auf einem von H.J.Rieß /17/ konstruierten heizbaren Probenhalter befestigt. Sie konnte mittels eines Manipulators zwischen der Präpara-

tionsebene und der Analysatorebene transferiert werden, ohne daß eine Übergabe auf einen anderen Probenhalter notwendig war. Dies ist wegen der damit verbundenen größeren Präzision bei der Positionierung der Probe vor dem Energieanalysator von Bedeutung (Reproduzierbarkeit der x,y,z-Position besser 0.1 mm, der Azimutdrehung besser 0.2°)

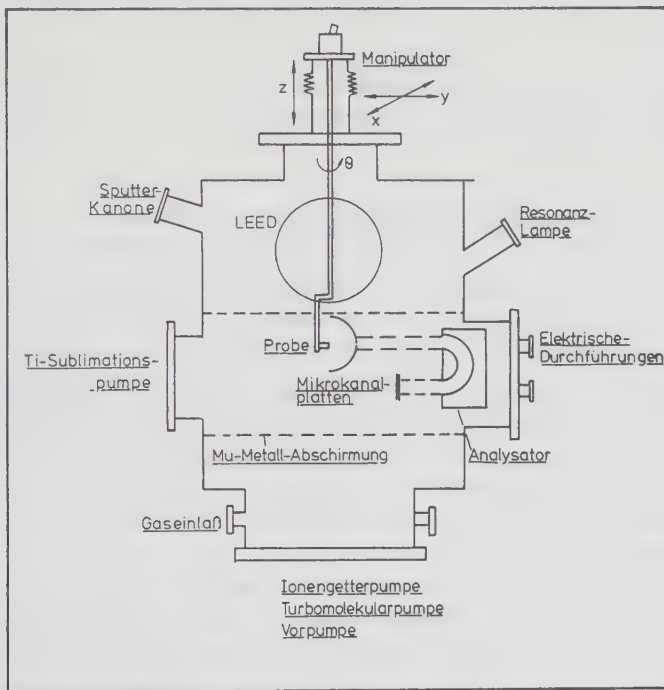


Abb.II.2.1.: Schematischer Aufbau der UHV-Kammer.

Die hochreinen Ag-Einkristalle (Fremdanteile $< 5 \cdot 10^{-4}$) wurden mit einer Funkenerosionssäge geschnitten und mit einer Genauigkeit von besser als 0.5° geschliffen und poliert. Vor Einbau in die Vakuumapparatur erfolgte die Abtragung der obersten (infolge des Schleifens amorphen) Schichten durch chemisches Ätzen mit einer gesättigten Cr_2O_3 -Lösung und 0.1% HCl nach einem Rezept von Levinstein und Robinson [61]. Nach mehrmaligen Sputter-Heiz-Zyklen konnte ein scharfes LEED-Bild des Ag-Grundgitters beobachtet werden. Mit Auger-Spektrosko-

die wurden nach diesen Reinigungszyklen keine Fremdbestandteile (wie CO, S, C etc.) mehr auf der Oberfläche nachgewiesen (Empfindlichkeit etwa 2% einer Monolage /17/). Die 1PPE-Messungen (bei $h\nu = 11.83$ eV) zeigten bei sauberer Probe einen gut ausgebildeten Oberflächenzustand bei Ag(111). Dieser sowie die mit 1PPE gemessene Austrittsarbeit (s.Kap. II.4.4.) waren die auf Restgasbedeckung am empfindlichsten reagierenden Parameter. Die sehr inerten Ag-Oberflächen zeigten bei einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ Torr innerhalb von 12 h nach der Reinigung der Probenoberfläche keine meßbare Verschmutzung durch Restgasbedeckung.

II.3. Der Elektronenenergieanalysator

Kernstück der Anlage bildet ein Elektronenenergieanalysator. An diesen waren eine Reihe von Anforderungen zu stellen, die zum Teil erheblich über die Anforderungen, die an einen Energieanalysator zur Messung der 1PPE-Energieverteilung zu stellen sind, hinausgehen. Deshalb werden im folgenden zunächst die Anforderungen formuliert und dann deren Realisierung erläutert. Im Kap.II.4. werden Testmessungen dargestellt, welche Aufschluß über die erreichten Eigenschaften geben.

Zur Messung winkelaufgelöster Photoelektronenspektren sind prinzipiell folgende Anforderungen an den Energieanalysator zu stellen: gute Energie- und Winkelauflösung bei möglichst hoher Transparenz. Die Winkelverteilung der emittierten Elektronen darf durch äußere Felder nicht gestört werden. Zur Messung der Photoemission in Abhängigkeit vom Emissionswinkel muß entweder der Analysator oder die Probe in zwei Freiheitsgraden beweglich sein. Die Probe und der Lichtfleck auf der Probenoberfläche müssen genau justierbar sein, damit die Forderungen an Winkelgenauigkeit und Energieauflösung (s.u.) erfüllt werden können. Neben diesen allgemeinen Bedingungen sind zur Messung der 2PPE-Energieverteilung noch folgende spezifischen Anforderungen zu erfüllen:

Da es bisher kaum Energieverteilungsmessungen von 2PPE gibt, war es von großem Vorteil, ein System aufzubauen, welches es ermöglicht, die Ein- und Zweiphotonen-Photoelektronenener-

gieverteilung bei **identischen Parametern** des Analysators zu messen. Damit konnte ausgeschlossen werden, daß die gemessenen Energieverteilungen durch Analysatoreigenschaften verfälscht werden, da von der 1PPE-Spektroskopie viele Vergleichsmessungen existieren. Daneben erlaubt die Möglichkeit der 1PPE-Messung die Bestimmung der Austrittsarbeit der Probe. Die in dieser Arbeit gemessenen Bildladungszustände sind an das Vakuumniveau gekoppelt. Die Bestimmung der Bindungsenergie der Bildladungszustände ist nur bei Kenntnis der Vakuumenergie möglich. Um die bisher erreichte Genauigkeit bei der Bestimmung der Bindungsenergie der Bildladungszustände von 150 - 200 meV (inverse Photoemission) zu verbessern, war es unbedingt erforderlich, die Austrittsarbeit in situ an der gleichen Probe zu messen, an der auch die 2PPE-Energieverteilung gemessen wird. Da einige Oberflächen (z.B. Ni(111)) selbst bei bestem Vakuum nur sehr kurze Zeit (≤ 10 min bei $1 \cdot 10^{-10}$ Torr) sauber bleiben, d.h., ihre Austrittsarbeitsänderung infolge Restgasbedeckung innerhalb der Meßgenauigkeit (≈ 10 meV) vernachlässigbar ist, war es notwendig, daß das 1PPE- und 2PPE-Spektrum innerhalb dieses Zeitraumes hintereinander gemessen werden konnte.

Die genaue Bestimmung der Austrittsarbeit mit einem Photoelektronenspektrometer setzt voraus, daß die Transmission des Systems auch bei kleiner Elektronenenergie (< 100 meV) noch hinreichend groß ist. Anderenfalls läßt sich die energetische Gesamtbreite des PE-Spektrums nicht genau bestimmen (diese Forderung wird von den meisten bisher verwendeten winkelauflösenden Spektrometern nicht oder nur sehr schlecht erfüllt).

Das Spektrometer muß besonders dafür ausgelegt sein, daß Streuelektronen auf der Detektorseite unterdrückt werden. Durch die hohe Lichtintensität werden selbst bei sehr guter optischer Qualität der Probenoberfläche viele Photonen diffus gestreut. Diese können an den Wänden des Rezipienten, im Analysator und auf dem Detektor (Mikrokanalplatte) Photoelektronen auslösen, welche dem Nutzsignal überlagert sind und damit eine empfindliche Messung verhindern.

Da der Excimer-Laser sehr starke elektromagnetische Störstrahlung produziert, ist es erforderlich den Analysator einschließlich aller Spannungsversorgungen und Signallei-

tungen gegen diese Störungen abzuschirmen.

Ausgangspunkt für die Auswahl eines Energieanalysators war die notwendige gute Energie- und Winkelauflösung. Diese Forderung zusammen mit der Notwendigkeit, daß der Analysator möglichst geringe Abmessungen haben sollte, beschränkte die Auswahl auf einen Zylinderanalysator oder einen Halbkugelanalysator. Letzter hat den Vorteil, daß das theoretische Auflösungsvermögen um den Faktor 2 größer ist als beim Zylinderanalysator /65/. Der Kugelanalysator hat gegenüber dem Zylinderanalysator weiterhin den Vorteil, in zwei Dimensionen fokussierend zu sein. Elektrostatische Linsen können deshalb besser an den Kugelanalysator angepaßt werden.

Die gestellten Forderungen konnten nur mit einem **Elektronenlinsensystem** in Verbindung mit dem Analysator erfüllt werden. Die notwendigen Eigenschaften dieses Linsensystems werden im Anschluß an die folgende Diskussion der Analysatoreigenschaften erläutert.

Die theoretisch erreichbare Energieauflösung ΔE (FWHM) eines Kugelanalysators mit einem mittleren Radius r_0 beträgt /62/:

$$(II.3.1.) \quad \Delta E/E_a = w_a / 2 \cdot r_0 + \alpha_a^2$$

mit E_a = Pass-Energie der Elektronen

α_a = Winkel, welcher einfallende Elektronen mit der Mittelachse (=optische Achse) des Analysators bilden

und w_a = Eintritts- und Austrittsblendendurchmesser.

Bei einer Pass-Energie von 2 eV (sehr viel kleinere Energien sind wegen der Restmagnetfelder und Austrittsarbeitsinhomogenitäten nicht sinnvoll), einem Eintrittsblendendurchmesser von 1 mm und einem mittlerem Kugelradius von 36.5 mm beträgt die optimal erreichbare Energieauflösung etwa 35 meV, wenn der Akzeptanzwinkel $\alpha_a < 4^\circ$ ist.

Die bisher gemessene Breite von Oberflächenzuständen an Metallen betrug minimal etwa 50-70 meV /16/. Um diese Zustände genau zu bestimmen, ist ein apparatives Auflösungsvermögen notwendig, welches möglichst kleiner als die intrinsische Breite dieser Zustände ist. Die in dieser Arbeit gemessenen

Bildpotentialzustände sind noch wesentlich schmalere als alle bisher beobachteten Oberflächenzustände /27/. Um möglichst viele Zustände der Rydberg-ähnlichen Serie aufzulösen, ist ein optimales Auflösungsvermögen notwendig.

Begrenzt wird die Energieauflösung experimentell durch die Größe des Analysators (r_0) und durch die Größe der Ein- und Austrittsblenden (w_a) (s. Formel II.3.1.). Die Analysatorgröße wird durch die experimentellen Randbedingungen der UHV-Apparatur und der Magnetfeldabschirmung bestimmt. Die Blendengrößen beeinflussen wesentlich die Signalintensität. Es ist deshalb ein Kompromiß zwischen Energieauflösung, Größe des Analysators und Signalintensität (Meßzeit) zu wählen.

Wir entschieden uns für einen kommerziellen Kugelanalysator mit 36.5 mm mittlerem Radius und einem Blendendurchmesser von 1 mm (austauschbar) der Firma COMSTOCK (Oake Ridge, USA), welcher die oben genannte Auflösung von 35 meV prinzipiell erreichen sollte.

Neben dem Verhältnis von Ein- und Austrittsblendendurchmesser zu mittlerem Analysatorradius wird das Auflösungsvermögen $\Delta E/E_a$ noch durch den Winkel-Aberrationsterm α_a^2 bestimmt. (Das Fehlen eines Terms linear in α_a zeigt, daß der Kugelanalysator in erster Ordnung winkelfokussierend wirkt).

Der Akzeptanzwinkel wird durch folgende Faktoren beschränkt:

- i.) die notwendige Winkelauflösung;
- ii.) die Energieauflösung (s. Formel II.3.1.);
- ii.) die maximale Abweichung eines Elektrons der Energie E_a von der mittleren Elektronenbahn im Analysator.

zu i.):

Die notwendige k-Auflösung des Gesamtsystems (Eintrittslinsen + Analysator) läßt sich folgendermaßen abschätzen: Die Komponente des Photoelektronenwellenvektors parallel zur Kristalloberfläche $k_{||}$ ist gegeben durch (s. z.B. /64/):

$$(II.3.3.) \quad k_{||} = (2 \cdot m_e \cdot E_{kin} / \hbar^2)^{1/2} \cdot \sin \theta$$

mit E_{kin} = kinetische Energie der Elektronen im Außenraum
und θ = Emissionswinkel relativ zur Kristallnormalen.

Für die Auflösung im Impulsraum $\Delta k_{\parallel}$ ergibt sich damit:

$$(II.3.4.) \quad \Delta k_{\parallel} = (2 \cdot m_e \cdot E_{kin} / \hbar^2)^{1/2} \cdot \cos \theta \cdot \Delta \theta$$

Die maximale kinetische Energie des Zweiphotonen-Photoemissionssignals beträgt etwa 5 eV; bei einer Winkelauflösung von $\pm 1^\circ$ erhält man damit eine $k_{\parallel}$ -Auflösung von $\Delta k_{\parallel} \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$. Dieser Wert muß mit einem typischen Wert für die Größe der Oberflächenbrillouinzone von etwa $1 \text{ \AA}^{-1}$ verglichen werden. Die Winkelauflösung ist somit adäquat, um die Bandstruktur $E(k_{\parallel})$ zu bestimmen. (Es ist zu beachten, daß die Genauigkeit, mit der ein Zustand im k-Raum bei einer solchen Auflösung bestimmt werden kann, besser als $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ist).

zu ii.):

Winkelauflösung und Energieauflösung sind wegen des sphärischen Aberrationsterms α_a^2 in II.3.1. nicht unabhängig voneinander, da α_a mit der Winkelakzeptanz $2 \cdot \alpha_s$ über die Helmholtz-Langrange-Relation /66/ verknüpft ist:

$$(II.3.5.) \quad \alpha_a = \alpha_s \cdot (w_s / w_a) \cdot (E_s / E_a)^{1/2}$$

mit α_s = halber Akzeptanzwinkel (s. Abb. II.3.1.),
 w_s = Durchmesser des Lichtflecks auf der Probe,
 w_a = Durchmesser der Analysatoreintrittsblende,
 E_s = Kinetische Energie der Elektronen bei verlassen der Probe,
 E_a = Pass-Energie des Analysators.

Analysator Pass-Energie und Blendendurchmesser sind mit II.3.1. durch die geforderte Energieauflösung festgelegt ($E_a = 2 \text{ eV}$, $w_a = 1 \text{ mm}$), w_s ist durch den Lichtfleckdurchmesser auf der Probe festgelegt ($w_s \leq 1 \text{ mm}$). Damit ist bei einem vom Experiment bestimmten Energiebereich von $0 \text{ eV} \leq E_s \leq 15 \text{ eV}$ (1PPE und 2PPE) ein maximaler Analysatoreintrittswinkel α_a von $1 - 3^\circ$ vorgegeben ($E_a \geq 2 \text{ eV}$, $\alpha_s \leq 1^\circ$).

Der Beitrag des sphärischen Aberrationsterms in Gleichung II.3.1. ist damit kleiner als 10%.

zu iii.):

Die Abweichung sollte kleiner als die maximal mögliche sein (= Abstand Mittelachse zu Hemisphärenoberflächen), da in der Nähe der Oberflächen das $1/r^2$ Feld durch lokale Felder der Oberfläche (Oberflächenrauigkeiten, Austrittsarbeitsinhomogenitäten) gestört ist.

Nach /63/ berechnet sich die maximale Abweichung w_m von der optischen Achse des Analysators zu:

$$(II.3.6.) \quad w_m/r_o = \Delta E/E_a + (\alpha_a^2 + (w_a/2 \cdot r_o + \Delta E/E_a)^2)^{1/2}$$

Mit $\alpha_a \approx 3^\circ$ (s.o.) ergibt sich mit $w_a = 1$ mm, $r_o = 36.5$ mm und $E_a = 2$ eV in Verbindung mit Formel (II.3.1.) $w_m/r_o = 0.06$. Die maximal mögliche Abweichung beträgt $(w_m/r_o)_{\max} = (4/36.5) = 0.109$ (innerer Hemisphärenradius = 32.5 mm, äußerer Hem.-radius = 40.5 mm), woraus sich ein Füllungsgrad f (=Verhältnis der maximalen Abweichung von Elektronen der Energie E_a von optischer Achse zu Hemisphärenabstand) von $f = 0.06 / 0.109 = 0.55$ ergibt. Der Füllungsgrad muß deutlich kleiner 1 sein, damit die Elektronenbahnen nicht durch Randfelder abgelenkt werden.

Damit die Photoelektronen winkelaufgelöst gemessen werden können, ist es nicht nur erforderlich, daß nur ein begrenzter Raumwinkel analysiert wird, sondern auch, daß die emittierten Elektronen ihre ursprüngliche Winkelverteilung, welche sie bei verlassen des Kristalls haben, beibehalten. Bisherige Apparaturen gingen deshalb von dem Konzept des feldfreien Raumes zwischen Probenoberfläche und winkelbegrenzender Eintrittsblende aus, d.h., die Elektronen driften mit der ihr eigenen kinetischen Energie im potentialfreien Raum bis hinter die Eintrittsblende eines Linsensystems. Dahinter werden sie dann abhängig von ihrer kinetischen Energie auf die Pass-Energie des Analysators beschleunigt bzw. retardiert. Dieses Konzept hat bei geringer kinetischer Energie der Photoelektronen den Nachteil, daß die Transparenz des Systems stark abnimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Elektronen geringer kinetischer Energie beim Durchlaufen einer großen Strecke durch Restfelder abgelenkt werden und beim Durchtritt durch die Blende (Durchmesser ≤ 1 mm) durch

Austrittsarbeitsinhomogenitäten, die in der Größenordnung von 100 meV sein können /71/, beeinflusst werden.

Damit die Transmission des Analysators einschließlich Linsensystem auch bei niedriger kinetischer Energie hinreichend groß ist, wurde beim Aufbau des hier vorgestellten Analysators ein anderes Konzept angewandt.

Befindet sich die Probe im Mittelpunkt einer leitenden Halbkugel mit dem Radius R_k , und gilt $R_k \gg l_p$ mit l_p = Linearausdehnung der Probe (s. Abb. II.3.1.), so kann man die Feldverteilung in guter Näherung als radialsymmetrisch annehmen, d.h., die Winkelverteilung der Photoelektronen wird durch eine Potentialdifferenz zwischen Probe und Kugel nicht wesentlich gestört. Dies gilt nicht für Elektronen einer kinetischen Energie $E_{kin} \ll \Delta V$ mit ΔV = Potentialdifferenz zwischen Probe und Kugel. Wenn die Potentialdifferenz wenige Volt beträgt, werden Elektronen einer kinetischen Anfangsenergie < 100 meV nicht winkeltreu abgebildet. Dies spielt jedoch für die hier durchgeführten Messungen keine Rolle.

Da der Energiebereich sowohl für die 1PPE-Messungen ($0 \text{ eV} \leq E_{kin} \leq 15 \text{ eV}$) als auch für die 2PPE-Messungen ($0 \text{ eV} \leq E_{kin} \leq 5 \text{ eV}$) sehr gering ist, war es möglich, die energetische Verteilung der Photoelektronen nur durch Variation des Probenpotentials zu messen (alle anderen Potentiale waren konstant). Die Winkelverteilung der Elektronen wurde innerhalb dieses Energiebereiches für Elektronen mit einer kinetischen Energie ≥ 100 meV nicht gestört (s. Kap. II.4.3.). Die Halbkugel um die Probe wurde zur Beschleunigung der niederenergetischen Elektronen auf ein Potential von etwa 2 bis 4 V (gegenüber Masse) gelegt. Die Elektronen werden also sofort nach Verlassen der Probe abhängig von ihrer kinetischen Energie beschleunigt oder retardiert. Da nur Elektronen einer bestimmten Energie auf die Analysatoreintrittsblende abgebildet werden, findet schon durch die chromatischen Eigenschaften des Linsensystems eine Energieselektion vor Eintritt in den Analysator statt.

Der Entwurf des Elektronenlinsensystems ist damit einfach: das Eintrittslinsensystem hat die Aufgabe, Elektronen einer bestimmten Energie E (alle Energieangaben beziehen sich

im folgenden auf die Quellenergie) von der Probenoberfläche auf die Analysatoreintrittsblende abzubilden. Da Probenfleck- und Eintrittsblendendurchmesser etwa gleich sind (≈ 1 mm), sollte die Linearvergrößerung M_1 des Linsensystems etwa 1 sein. Die Angularvergrößerung M_α muß, um die Energie- und Winkelauflösung einzuhalten, zwischen 1 und 2 sein (s.o.). Aus der Helmholtz-Langrange-Gleichung:

$$(II.3.7.) \quad E_s = M_\alpha^2 \cdot M_1^2 \cdot E_a$$

mit $M_\alpha = \alpha_a / \alpha_s$ = Angularvergrößerung

und $M_1 = w_a / w_s$ = Linearvergrößerung

folgt damit, daß diese Bedingungen für Quellenergien zwischen 2 und 20 eV erfüllt werden können, wenn die Analysator-Pass-Energie zwischen 2 und 4 eV gewählt wird:

$$M_1 = 1, \quad 1 \leq M_\alpha \leq 2, \quad 2 \leq E_a \leq 5 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow \quad 2 \text{ eV} \leq E_s \leq 20 \text{ eV}$$

Neben den Größen M_1 und M_α sind auch die Potentiale des ersten und letzten Elementes des elektrostatischen Linsensystems festgelegt: das erste Zylinderelement muß das gleiche Potential wie die Halbkugel um die Probe haben, damit keine Linsenwirkung an der Eintrittsblende entsteht, welche sich in der Kugelfläche befindet (s.Abb.II.3.1.); das letzte Zylinderelement des Linsensystems muß auf gleichem Potential wie die Abschlußplatte (③ in Abb.II.3.3.) (Herzogplatte /75/) des Analysators liegen (=Pass-Potential), da anderenfalls die Potentialverteilung am Rand des Kugelanalysators gestört würde.

II.3.1. Berechnung, Konstruktion und Aufbau der elektrostatischen Linsen

Da die Anzahl freier Parameter selbst bei wenigen Linsenelementen noch sehr groß ist, (bei Verwendung von 3 elektrostatischen Zylinderlinsen sind bereits 10 freie Parameter zu optimieren!) wurde zur Berechnung der Elektronenoptik ein Computerprogramm verwendet.

Das Computerprogramm wurde in enger Anlehnung an Veröffentlichungen von J.Fink und E.Kiskers /67/, /68/ entwickelt. Die Berechnungsmethode und die Genauigkeit der Rechnungen sind ebenfalls in diesen Arbeiten beschrieben.

i.) Das Eintrittslinsensystem

Das einfachste Linsensystem, welches bei variabler kinetischer Energie der emittierten Elektronen die Bedingungen $M_1 = \text{konstant}$ und $M_\alpha = \text{konstant}$ bei fester Endenergie sowie festem Objekt- und Bildpunkt für jede beliebige Konfiguration dieser Parameter erfüllt, ist ein 4 Linsen-System /69/. Da im vorliegenden Fall die Parameter nicht unabhängig voneinander variiert werden mußten, konnten die notwendigen Bedingungen mit einem 3 Linsen-System erfüllt werden. Der Einfachheit halber wurden alle elektrostatischen Linsen mit gleichem Spaltabstand s (s.Abb.II.3.1.) gewählt. Der Linsenabstand wurde größer gleich dem Durchmesser der Elemente gewählt, damit die Interferenz zweier benachbarter Linsen vernachlässigbar ist /69/. Als freie Parameter waren damit nur noch die Durchmesser und Längen der einzelnen Zylinder sowie die Potentiale V_2 und V_3 zu bestimmen. In Abb. II.3.2. ist ein Ergebnis der Rechnungen dargestellt. Der Vergleich der berechneten Spannungen mit dem im Experiment als optimal ermittelten Spannungen zeigt, daß die berechneten Elektronenbahnen sehr gut mit den tatsächlichen übereinstimmen. Im nächsten Kapitel wird nachgewiesen, daß nahezu das optimale Winkel- und Energieauflösungsvermögen des Analysators erreicht wurde.

ii.) Das Austrittslinsensystem

Das Austrittslinsensystem hat folgende Aufgaben zu erfüllen:

- a) Unterdrückung von Sekundär- oder Streuelektronen /85/,
- b) homogene Ausleuchtung des Detektors (Mikrokanalplatte).

zu a):

Die erste Forderung läßt sich relativ einfach durch Retardierung der Elektronen erreichen: werden die Elektronen hinter der Austrittsblende retardiert, dann geht ein großer Teil der langsameren Sekundärelektronen verloren. Zusätzlich wurde hinter das Austrittslinsensystem eine weitere Blende angebracht. Diese unterdrückt nochmals einen Teil der Sekundärelektronen, da nur die Elektronen der Energie E_a auf die Blende abgebildet werden. Damit die Elektronen die letzte Blende nicht mit geringer kinetischer Energie passieren müssen, wurden sie durch eine zweite Linse wieder beschleunigt. Die Berechnung des 3-Element-Linsensystems erfolgte so, daß Elektronen der Pass-Energie E_a nach der Retardierung auf die letzte Blende fokussiert werden.

zu b):

Bei der 2PPE ist wegen der gepulsten Anregung (Pulsdauer $1 \cdot 10^{-8}$ s) die Anzahl Elektronen pro Zeiteinheit viel größer als bei der 1PPE. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Elektronen innerhalb der Totzeit eines Kanales der Mikrokanalplatte ($\approx 2 \cdot 10^{-3}$ s) auf den gleichen Kanal treffen, relativ groß. Deshalb muß der Elektronenstrahl hinter der letzten Blende aufgeweitet werden, damit der Detektor möglichst homogen ausgeleuchtet wird. Dies erfolgt mit einer sog. Calbrick Linse /69/, welche aus einer Blende besteht, die unterschiedliche Potentialräume vor und nach der Blende voneinander trennt. Die Calbrick Linse hat bei geeigneter Wahl der Potentiale eine divergente Wirkung. Dadurch erreicht man auf einer kurzen Strecke eine Strahlaufweitung. Die Spannungen vor und hinter der Blende wurden experimentell bestimmt.

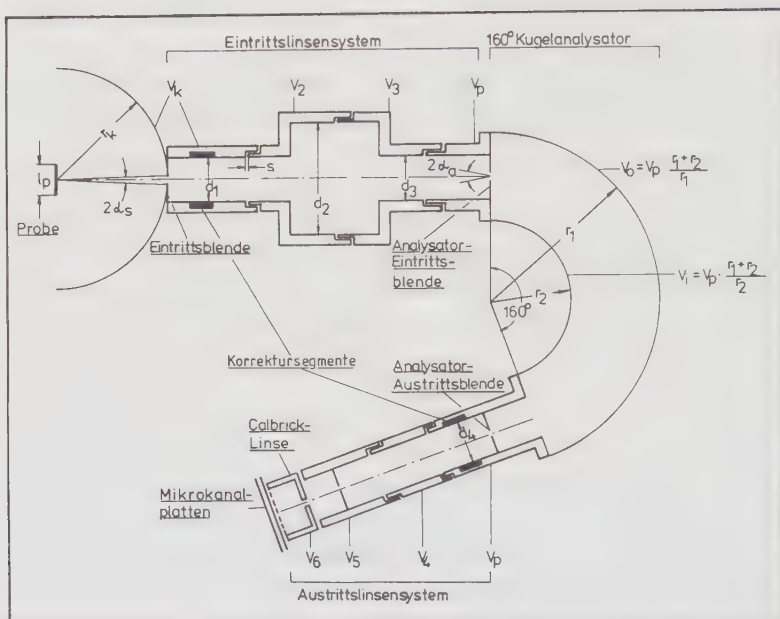


Abb.II.3.1.: Aufbau der elektrostatischen Linsen mit Probenraum und Analysator.

Zur Optimierung des Austrittslinsensystems war es zunächst notwendig, die Bahn der Elektronen im Analysator zu berechnen. E.M.Purcell /70/ hat die Bahngleichung bei Vernachlässigung der Randfelder in zweiter Ordnung in α_a berechnet. Als Startparameter für die Berechnung der Elektronenbahnen im Kugelanalysator (nach Gl. (9) in /70/) wurden die Elektronenpositionen und Einfallswinkel an der Eintrittsblende des Analysators verwendet, wie sie mit dem Optimierungsprogramm für das Eintrittslinsensystem berechnet wurden. Abb.II.3.2. zeigt die so erhaltenen Bahntrajektorien in der Schnittebene, welche die optischen Achsen der beiden Linsensysteme enthält. Wegen der Vernachlässigung der Randfelder (die Herzog-Korrektur gilt streng nur für einen Plattenkondensator) stimmen die berechneten Trajektorien nicht exakt mit dem tatsächlichen Bahnverlauf überein.

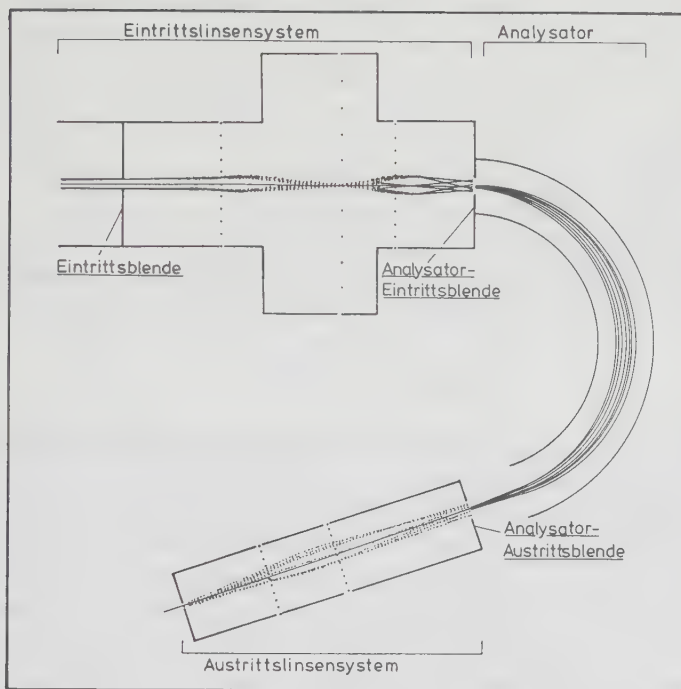


Abb.II.3.2.: Berechnete Elektronenbahnen im Eintrittslinsensystem, Analysator und Austrittslinsensystem. (Achse senkrecht zur optischen Achse der Linsen um Faktor 4 gedehnt).

In Abb.II.3.1. ist der Gesamtaufbau des Linsensystems und des Analysators gezeigt. Alle Teile des Analysators und der Linsen sind aus oxidfreiem Kupfer gefertigt. Die einzelnen Elemente der Linsen werden in einem Rohr mit gedrehten Isolatoren in ihrer Position gehalten. Es wurde sorgsam darauf geachtet, daß alle Isolatoren gegenüber dem Elektronenstrahl "abgeschirmt" sind. Zur Korrektur von mechanischen Ungenauigkeiten sind in jeweils ersten Linsenelement vom Eintritts- und Austrittslinsensystem zwei gegenüberliegende, als Viertelzylinder ausgebildete Korrektursegmente angebracht (s. Abb.II.3.1.). Die Potentiale der Segmente können symmetrisch zum Potential des zugehörigen Zylinderelementes ver-

schoben werden. Damit konnte, ohne das Linsenpotential nachweisbar zu stören, der Elektronenstrahl feinjustiert werden.

Alle Oberflächen von Analysator, Linsen, Blenden und der Halbkugel sind mit Graphit besprüht. Dadurch wird die Reflektivität herabgesetzt, wodurch weniger Photonen zum Detektor gespiegelt werden. Außerdem hat Graphit nach dem Ausheizen eine sehr homogene Austrittsarbeit ($\Delta\Phi \leq 10 \text{ meV} / 71/$).

Um ein gutes Auflösungsvermögen zu erhalten, ist es erforderlich, äußere Magnetfelder abzuschirmen. Die Stärke des Magnetfeldes H_{max} (G) darf für einen Elektronenstrahl der Energie E (eV) bei einer Bahnlänge l (cm) den Betrag

$$(II.3.8) \quad H_{\text{max}} = 6.74 \cdot E^{1/2} \cdot \Delta d / l^2$$

nicht überschreiten, wenn die maximal tolerierte Strahlabweichung durch das Magnetfeld Δd (cm) ($\Delta d \ll$ Austrittsblendendurchmesser) beträgt /65/. Eine Abschätzung für den verwendeten Analysator ergibt für Elektronen mit einer kinetischen Energie von 2 eV eine maximale Feldstärke von wenigen mG. Die Abschirmung wurde durch eine doppelwandige, jeweils 1 mm dicke Mu-Metall-Ummantelung erreicht, die das Gesamtsystem Analysator, Linsen und Probenraum umfaßt. Die gemessene maximale Feldstärke innerhalb der Abschirmung war kleiner 5 mG.

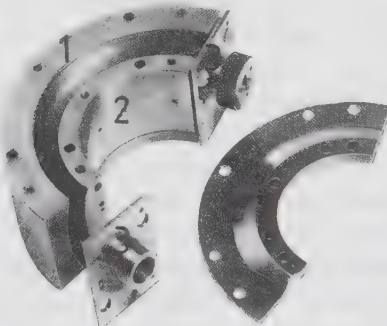


Abb.II.3.3.: Aufbau des 160° -Kugelanalysators.

Der Analysator besteht aus zwei konzentrischen 160° Halbkugel-Sektoren (① + ② in Abb.II.3.3.), mit einem inneren (konvexen) Radius von 32.5 mm und einem äußeren (konkaven) Radius von 40.5 mm. Die Abschlußplatten ③ sind als "Herzoplasten" /75/ angeordnet, d.h., die Randfelder werden näherungsweise so korrigiert, daß die Fokussierungspunkte des Analysators in der Ein- und Austrittsblende liegen. Ebenso wie die Abschlußplatten ③ haben die obere und untere Abdeckplatte ④ das Potential der Analysator-Pass-Energie. Damit entspricht die Feldverteilung innerhalb der Elektronenbahnen bei einem Füllungsgrad von $\leq 50\%$ (s.o.) in guter Näherung einem $1/r^2$ - Radialfeld.

II.4. Datenaufnahme und Test der Anlage

Abb.II.4.1. zeigt schematisch den Aufbau der Steuer- und Datenaufnahmeelektronik. Als Spannungsquelle für die Linsenelemente und den Analysator wurden rauscharme ($V_{pp} < 3$ mV) und langzeitstabile (Langzeitschwankungen < 8 mV) Verstärker mit niedriger Ausgangsimpedanz verwendet. Alle Potentiale und Signale wurden mittels L-C-Siebkreisen, welche sich in der Metalldurchführung zum UHV-Gefäß befanden, gesiebt (s./17/). Damit konnte verhindert werden, daß elektromagnetische Störstrahlung des Excimer-Lasers den Spannungen überlagert war. Die Steuerung des Probenpotentials erfolgte von einem Vielkanalanalysator, welcher zur Datenaufnahme verwendet wurde. Bei der 1PPE wurden die Signale der Mikrokanalplatte nach der Verstärkung gezählt und entsprechenden Kanälen des Vielkanalanalysators zugeordnet. Bei der 2PPE Messung mußten die Signale der Mikrokanalplatte analog gemessen werden, da im Mittel mehr als ein Elektron pro Laserschuß detektiert wurden. Das verstärkte Elektronensignal der Mikrokanalplatte wurde mittels eines Analog-Digital-Wandlers digitalisiert und anschließend in gleicher Weise verarbeitet wie das 1PPE-Signal. Damit war es möglich, Ein- und Zweiphotonen-Photoemission innerhalb kürzester Zeit hintereinander zu messen. Zur Messung der Resonanzkurven war es erforderlich, das Photoemissionssignal auf die Laserintensität zu normieren. Dazu wurde das Photoemissionssignal durch das Quadrat der Lichtin-

tensität des Lasers (Photodiodensignal s. Abb.II.4.1.) dividiert und anschließend in den Vielkanalanalysator eingelesen.

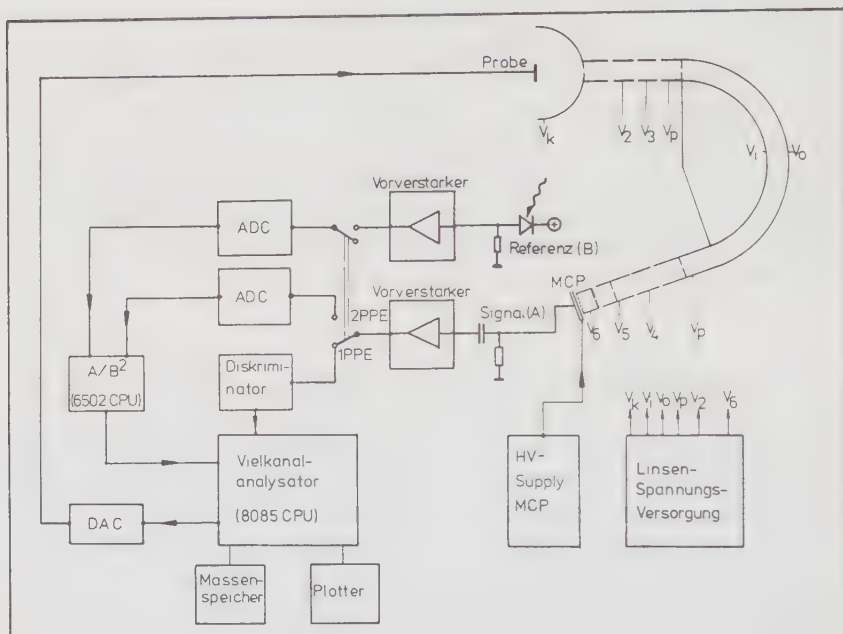


Abb.II.4.1.: Schematischer Aufbau der Steuer- und Datenaufnahmeelektronik.

Die Zählrate betrug bei der 1PPE bei 1.2 eV Pass-Energie etwa 500 cts/s im Maximum des Oberflächenzustandes von Ag(111). Bei der 2PPE konnten bis zu 30 Elektronen pro Laserschuß am Eingang der Mikrokanalplatte detektiert werden (bei raumladungsfreier Emission). Die mittlere Zählrate lag bei einigen Elektronen pro Laserschuß.

Der Test der Anlage umfaßte folgende Punkte:

- i.) Bestimmung der Energieauflösung;
- ii.) Bestimmung der Winkelauflösung;
- iii.) Nachweis der Winkeltreue.

II.4.1. Bestimmung der Energieauflösung

Die gemessene Linienbreite einer Photoemissionsstruktur E_{mess} setzt sich aus der Faltung dreier Beiträge zusammen:

$$(II.4.1.) \quad \Delta E_{\text{mess}} = \Delta E_{\text{intr}} \circledast \Delta E_{\text{LQ}} \circledast \Delta E_{\text{Ana}}$$

($\circledast$ = Faltungssymbol)

- der intrinsischen Breite des PE-Signals ΔE_{intr} ;
- der Linienbreite der anregenden Lichtquelle ΔE_{LQ} ;
- und der Analysatorverbreiterung ΔE_{Ana} .

Die Linienbreite der verwendeten Lichtquellen (Edelgasresonanzlampe bzw. Farbstofflaser) sind sehr viel kleiner als die Analysatorverbreiterung ($\Delta E_{\text{Res.L.}} < 1 \text{ meV}$; $\Delta E_{\text{Laser}} < 1 \text{ meV}$) /74/, /60/. Der Beitrag zur gemessenen Linienbreite kann deshalb vernachlässigt werden. Die gesamte Halbwertsbreite eines gemessenen PE-Peaks setzt sich somit zusammen aus der natürlichen Linienbreite des beobachteten Überganges und der Halbwertsbreite des Analysators. Die Art der Faltung der Halbwertsbreiten ist abhängig von der Linienform des Photoemissionssignals und der Transmissionsfunktion des Analysators. Die Linienform des Anfangszustandes kann als Lorentzverteilung angenommen werden. Die vom Analysator erfaßte Linienform kann jedoch davon abweichen, insbesondere bei großem Akzeptanzwinkel /74/. Für die energetisch scharfen Oberflächen- und Bildladungszustände der Ag(111)-Oberfläche ist die Annahme einer Lorentzform bei winkelaufgelösten Messungen sicherlich gut erfüllt. Die Transmissionsfunktion des Halbkugelanalysators ist bei Vernachlässigung des α_a^2 -Terms (s. Formel II.3.1.) eine Dreiecksfunktion /63/. Bei Berücksichtigung der sphärischen Aberration kann die Transmissionsfunktion durch eine Gaußverteilung angenähert werden /63/. In Abb. II.4.2. ist das Ergebnis der Faltung einer Lorentzverteilung mit einer Dreiecks- bzw. Gaußtransmissionsfunktion des Analysators gezeichnet. Für $\Delta E_{\text{Ana}} \gg \Delta E_{\text{intr}}$ konvergieren beide Faltungen gegen eine Gerade, welche für die Dreieckstransmissionsfunktion gleich der Summengerade

$\Delta E_{\text{mess}} = \Delta E_{\text{intr}} + \Delta E_{\text{Ana}}$ ist. Für $\Delta E_{\text{Ana}} < \Delta E_{\text{intr}}$ besteht kein linearer Zusammenhang mehr zwischen der Faltungsfunktion und der Halbwertsbreite der Transmissionsfunktion. In der Literatur werden sowohl die lineare Addition /72/ als auch quadratische Addition /73/ vorgeschlagen. Abb. II.4.2. zeigt, daß beide Vorschläge sehr willkürliche Annahmen darstellen. Insbesondere kann man aus der Extrapolation der Geraden bei $\Delta E_{\text{Ana}} \gg \Delta E_{\text{intr}}$ zu $\Delta E_{\text{Ana}} = 0$ **nicht** auf die intrinsische Breite des Photoemissionssignals schließen, wie dies von Heimann et al. /72/ gemacht wurde.

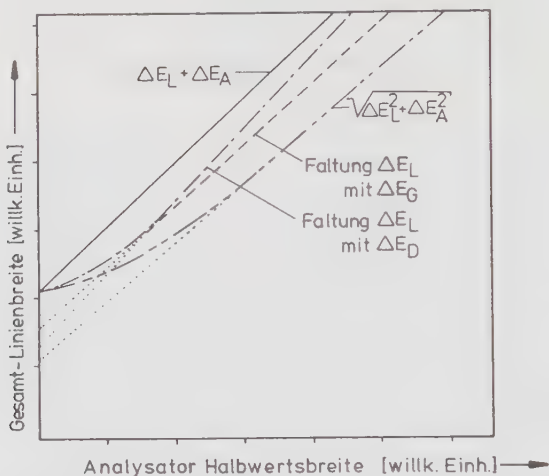


Abb. II.4.2.: Addition der Halbwertsbreite des Analysators mit einer Lorentzverteilung (ΔE_L):

- : lineare Addition;
- : quadratische Addition;
- - - - -: Faltung mit Gaußverteilung ΔE_G ;
-: Faltung mit Dreieckstransmissionsfunktion ΔE_D .

Bei den bisherigen Überlegungen zur gemessenen Linienbreite wurde der Einfluß von Restfeldern, welche bei niedrigen Pass-Energien von großer Bedeutung sein können, noch nicht berücksichtigt. Aus der gemessenen Linienbreite (Abb. II.4.3.) als Funktion der Pass-Energie läßt sich ausschließlich nur eine untere Grenze für ΔE_{intr} und ΔE_{Ana} bestimmen.

Die Überlineare Abnahme der Transmission des Analysatorsystems (s. Abb. II.4.3.) bei Erniedrigung der Pass-Energie macht jedoch deutlich, daß das Abknicken der Auflösungsfunktion unterhalb 1 eV zumindest wesentlich von Restmagnetfeldern und elektrischen Feldern beeinflusst wird.

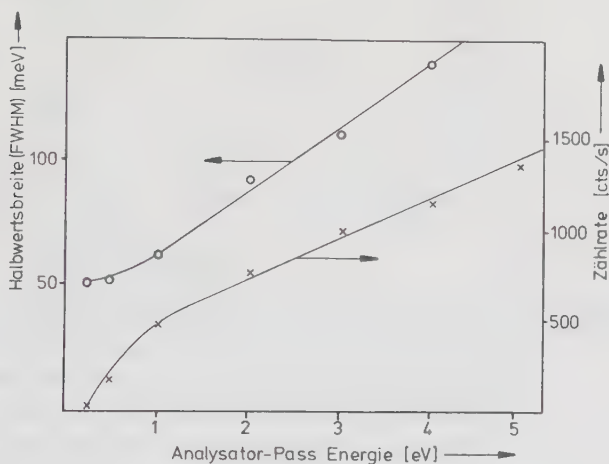


Abb. II.4.3.: Gemessene Linienbreite (FWHM) als Funktion der Analysator-Pass-Energie E_a .

Die Messung der Halbwertsbreite als Funktion der Pass-Energie wurde an dem besetzten Oberflächenzustand von Ag(111) mit der Edelgasresonanzlampe als Lichtquelle durchgeführt. Abb. II.4.4. zeigt die Energieverteilung dieses Zustandes (verdoppelt durch die zweite Anregungslinie von Ar). Die Linienform kann gut durch eine Gaußverteilung angenähert werden. Eine Aussage über die tatsächliche Linienform bzw. die Verbreiterung der Auflösung durch den Analysators kann daraus jedoch nicht gezogen werden, da die Unterschiede zwischen der Faltung der Dreieckstransmissionsfunktion und Gaußtransmissionsfunktion mit der Lorentzverteilung zu gering sind.

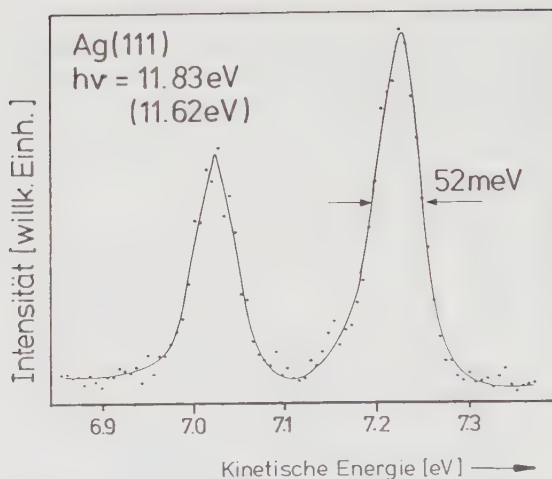


Abb. II.4.4.: Energieverteilung des besetzten Oberflächenzustandes an der Ag(111)-Oberfläche in Normalenmission, angeregt mit Ar-Resonanzstrahlung. Der Oberflächenzustand erscheint verdoppelt infolge der zwei Linien der Ar-Lampe (Energiedifferenz 205 meV). Die Pass-Energie des Analysators betrug 1.25 eV.

II.4.2. Bestimmung der Winkelauflösung

Zur Bestimmung der Winkelauflösung des Analysators wurde ebenfalls der besetzte Oberflächenzustand von Ag(111) verwendet. Dieser Zustand ist energetisch sehr scharf und dispergiert mit wachsendem $k_{||}$ stark /17/. Dies erlaubt die Bestimmung der Winkelauflösung des Analysators durch Messung der Signalintensität bei Drehung der Probe vor dem Analysator bei festgehaltener Endzustandsenergie. Da die Breite des Oberflächenzustandes nicht vernachlässigbar gegenüber der Energieauflösung des Analysators ist, stimmt die gemessene Winkelabhängigkeit nicht exakt mit der tatsächlichen Analysatorwinkelauflösung überein. Diese ist kleiner (maximal gleich) der gemessenen Winkelauflösung. Abb. II.4.5. zeigt die Intensität des PE-Signals bei einer Endzustandsenergie von 7.23 eV ($E_{\text{kin}} = h\nu - \phi - E_B = 11.83\text{ eV} - 4.56\text{ eV} - 0.04\text{ eV}$)

als Funktion des Emissionswinkels. Die Intensität des Signals fällt innerhalb eines Winkels von $\pm 2^\circ$ auf die Hälfte ab. Die Winkelauflösung des Analysators ist somit kleiner gleich $\pm 2^\circ$.

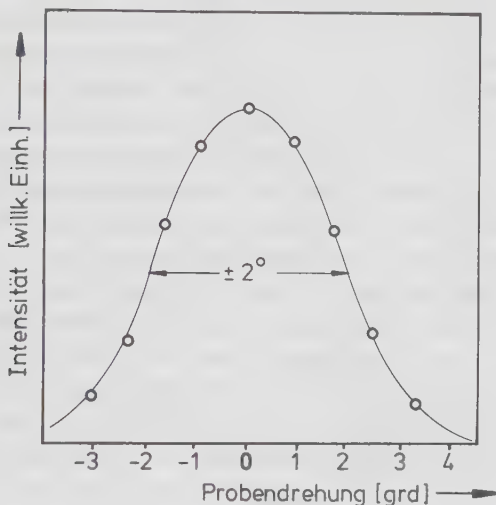


Abb. II.4.5.: Intensität des Photoemissionssignals des Oberflächenzustandes von Ag(111) als Funktion des Emissionswinkels bei konstanter Endzustandsenergie ($E_a = 1.25$ eV).

II.4.3. Nachweis der Winkeltreue

Wie in Kap. II.3.1. beschrieben, ist die Halbkugel um die Probe nicht auf dem gleichen Potential wie die Probe, d.h., bei der Messung eines Energieverteilungsspektrums werden die Elektronen abhängig von ihrer ursprünglichen kinetischen Energie bei Verlassen der Probe beschleunigt oder retardiert. Beim Entwurf des Systems wurde davon ausgegangen, daß die Störung der Radialsymmetrie des Feldes zwischen Probe und Halbkugel vernachlässigbar ist. Diese Annahme wurde experimentell überprüft. Dazu wurde die Energieverteilung des besetzten Oberflächenzustandes von Ag(111) bei verschiedenen

Kugelpotentialen und unterschiedlichen Emissionswinkeln gemessen. Bei Anregung mit einer Photonenenergie von $h\nu = 11.83$ eV haben Elektronen aus diesem Oberflächenzustand eine kinetische Energie bei Verlassen der Probe von 7.23 eV. Legt man ein Potential von $(7.23 \text{ V} - (\phi_{\text{Probe}} - \phi_{\text{Ana}}))$ an die Halbkugel, so werden Elektronen mit einer Endzustandsenergie von 7.23 eV weder beschleunigt noch verzögert, da sie nur analysiert werden, wenn das Probenpotential gleich dem Kugelpotential ist. Damit ist eine Störung der Winkelverteilung bei dieser Energie ausgeschlossen. Der Vergleich mit Messungen dieses Oberflächenzustandes bei verschiedenen Kugelpotentialen und verschiedenen Winkeln gibt Aufschluß über die Störung der Winkelverteilung. Unterhalb von etwa 10 V Kugelpotential konnte keine meßbare Änderung in der Winkelverteilung bzw. Energieverteilung festgestellt werden. Bei höheren Spannungen verringert sich das Signal- (Emission aus dem Oberflächenzustand) zu Untergrund-Verhältnis, da bei größeren Beschleunigungen Elektronen von größeren Emissionswinkeln (d.h., größerem $k_{\parallel}$) erfaßt werden (die Elektronen stammen aus Volumenzuständen des s-Bandes, welches bei $k_{\parallel} = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ durch das Fermieniveau dispergiert). Alle in Kap. IV. und V. beschriebenen Messungen erfolgten bei Kugelpotentialen $\leq 5 \text{ V}$, so daß keine Störung der Winkelverteilung im relevanten Energiebereich vorhanden war.

Der Vergleich von Dispersionsmessungen des Oberflächenzustandes der Cu(111)-Oberfläche /17/ mit hochaufgelösten PEMessungen von Kevan /16/ bestätigt die Ergebnisse der Testmessungen.

II.4.4. Bestimmung der Austrittsarbeit

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß zur Bestimmung der Bindungsenergie der Bildpotentialzustände die genaue Kenntnis der Austrittsarbeit der Oberfläche notwendig ist. Diese läßt sich prinzipiell aus der Breite des 1PPE-Spektrums bestimmen. Voraussetzung dazu ist, daß

- i.) die anregende Lichtquelle sehr schmalbandig ist
- ii.) die Zustandsdichte bei E_F nicht null ist

und

iii.) das Transmissionsvermögen des Analysators für niederenergetische Elektronen noch sehr groß ist.

Die verwendete Resonanzstrahlung von Ar ist im Vergleich zum apparativen Auflösungsvermögen extrem schmalbandig ($\Delta E_{LQ} < 1$ meV). Die Tatsache, daß Ar zwei starke Emissionslinien hat, (11.83 eV und 11.62 eV) muß bei der Auswertung der Spektren berücksichtigt werden.

Bei Ag(111) existieren in Normalenrichtung keine Zustände bei der Fermienergie. Deshalb ist es notwendig, die Fermienergie durch Messung bei $k_{||} \geq 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ zu bestimmen. Abb. II.4.6. zeigt eine solche Messung. Bei der Festlegung der Fermienergie in Abb. II.4.6. wurde die Verbreiterung der Fermikante bei Raumtemperatur berücksichtigt.

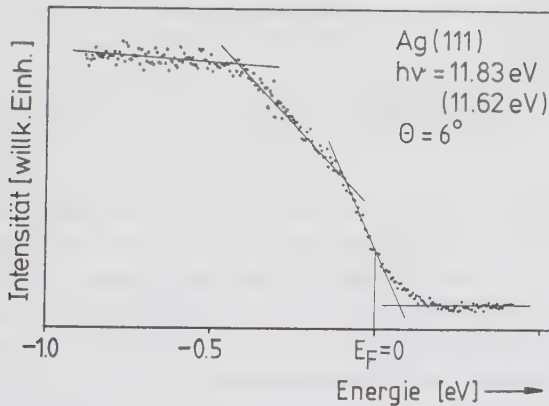


Abb. II.4.6.: Energieverteilung an der Fermikante der Ag(111)-Oberfläche, gemessen bei einem Emissionswinkel von 6° . Wegen der zwei Anregungslinien erscheint die Fermikante verdoppelt.

Die niederenergetische Abschneidekante ist i.a. schlechter zu bestimmen, da der tatsächlichen Abschneidekante ein stark abnehmendes Transmissionsverhalten des Analysators überlagert ist. Bei dem hier vorgestellten Analysator trat diese Schwierigkeit nicht auf, da die Transmission bis zu 0 eV kinetischer Energie groß ist (gemeint ist die kinetische

Energie der Elektronen sofort nach Verlassen des Kristalls) (s. Abb. II.4.7.). Die Breite der niederenergetischen Abschneidekante stimmt sehr gut mit der Analysatorauflösung überein. Der Energienullpunkt wurde deshalb in die Halbwertshöhe der Kante gelegt. Die Austrittsarbeit konnte mit einer Genauigkeit von ± 0.02 eV bestimmt werden.

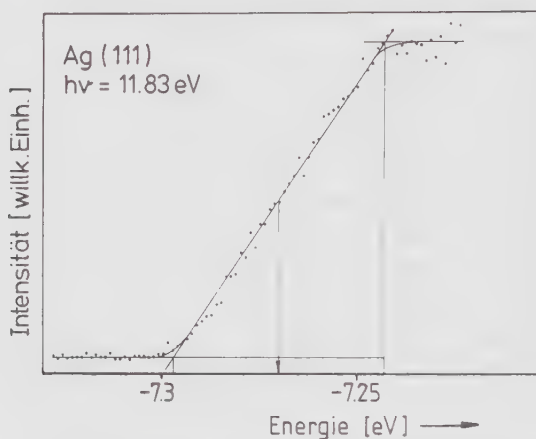


Abb. II.4.7.: "0 eV-Kante" des Energieverteilungsspektrums der Ag(111)-Oberfläche in Normalenemission. $E_a = 1.25$ eV, $h\nu = 11.83$ eV, $E_F = 0$.

In der folgenden Tabelle sind nochmals die wichtigsten Daten des Analysators zusammengestellt.

TABELLE II.4.1.: Daten des Energieanalysators

Mittlerer Radius	: 36.5 mm
Max. Restmagnetfeld	: < 5 mG
Scanbereich der Energie	: 0 bis 20 eV
Scanbereich des Emissionswinkels	: $\leq \pm 17^\circ$
Min. Pass-Energie	: 1 eV
Energieauflösung (FWHM)	: ≤ 50 meV
Winkelauflösung (FWHM)	: $\leq \pm 2^\circ$

III. BILDLADUNGSZUSTÄNDE AN METALLOBERFLÄCHEN

Lokalisierte Elektronenzustände an Oberflächen sind seit langem bekannt /12/. Elektronen in einem solchen Zustand haben nicht genügend Energie um den Kristall zu verlassen und können nicht in den Kristall eindringen, da ihre Energie in einer Bandlücke des Kristalls liegt oder im Kristall verboten ist. Diese Oberflächenzustände sind in den letzten Jahren mit winkelaufgelöster Photoemission mit großer Präzision gemessen worden /13/-/17/. Ein Sonderfall tritt auf, wenn solche Zustände in einer Bandlücke auftreten, welche das Vakuumniveau enthält. Das Elektron kann dabei durch sein eigenes Potential (d.h., durch das Potential seiner Bildladung, die das Elektron in der Oberfläche induziert) gefangen werden. Das effektive Potential an der Oberfläche wird dann einerseits gebildet aus dem Coulomb-Potential der Bildladung des Elektrons und andererseits durch die abstoßende Potentialbarriere des Kristalls. Das Coulomb-ähnliche Potential der Bildladung an der Grenzfläche Festkörper-Vakuum berechnet sich vereinfacht zu /18/:

$$(III.1) \quad V_{BL}(z) = -1/4 \cdot e^2 \cdot (\epsilon - 1) / (\epsilon + 1) \cdot 1/z \quad ; \quad z > 0$$

wobei z in Normalenrichtung des Kristalls zeigt und die Oberfläche des Kristalls mit $z = 0$ definiert ist; ϵ ist die Dielektrizitätskonstante des Festkörpers und e die Elementarladung. Cole und Cohen /19/ haben die Schrödingergleichung in einem idealisierten Modellpotential für Isolatoren (Abb. III.1.) gelöst:

$$V(z) = \infty \quad ; \quad z \leq 0$$

(III.2)

$$V(z) = V_{BL}(z) \quad ; \quad z > 0$$

Sie konnten zeigen, daß die Schrödingergleichung für den Bildladungszustand äquivalent zur Radialgleichung des $1s$ -Zustandes des Wasserstoffatoms ist, mit der Substitution:

$$(III.3) \quad \Psi_{Bildld.}(z) := z \cdot \varphi_{Wasserst.}(z) \quad ; \quad l = 0$$

mit $\varphi_{Wasserst.}$ = Radialwellenfunktion des Wasserstoffs

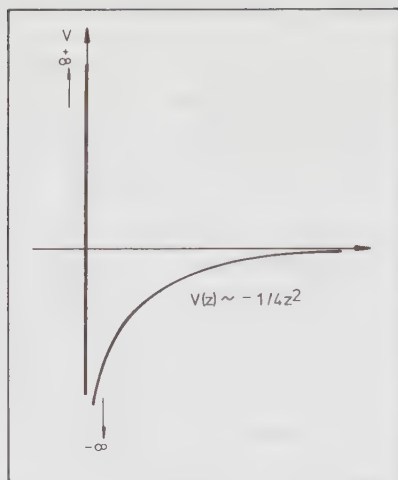


Abb.III.1.: Modellpotential vor der Kristalloberfläche von Cole und Cohen /19/.

Das Bildpotential führt somit zu einer Serie von gebundenen Zuständen, die gegen das Vakuumniveau (E_{vac}) konvergieren. Die Bindungsenergie der Bildpotentialzustände ergibt sich in dieser Näherung als Lösung des Radialanteils des s-Zustandes des Wasserstoffatoms zu ($l = 0$):

$$(III.4) \quad E_B^n = -1/4^2 \cdot \text{Rydberg} \cdot z_{eff}^2 / n^2 \quad ; \quad n \geq 1, \quad k_{\parallel} = 0$$

mit
$$z_{eff}^2 = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 1)$$

Da die Lebensdauerverbreiterung ΔE der Bildpotentialzustände an Metallen kleiner als 100 meV ist /20/ und somit gilt:

$$(III.5) \quad \Delta E \ll \hbar \nu_{pl}$$

mit ν_{pl} = Plasmafrequenz des Metalls, kann man in guter Näherung die statische Dielektrizitätskonstante von Metallen ($\epsilon \rightarrow -\infty$) einsetzen, womit man $z_{eff} = 1$ erhält. Die Bindungsenergie des ersten Rydbergzustandes ($n = 1$) beträgt damit 1/16 der Bindungsenergie des Wasserstoff 1s-Elektrons. Der

Faktor $1/4^2$ ist Folge des auf $1/4$ reduzierten Coulomb-Potentials der Bildladung. Für Halbleiter und Isolatoren ist die Bindungsenergie der Rydbergzustände um den Faktor z_{eff}^2 kleiner (z.B. Si: $z_{\text{eff}}^2 = 0.7 \Rightarrow E_B^1 = 0.6 \text{ eV}$; flüssiges He: $z_{\text{eff}}^2 = 8 \cdot 10^{-4} \Rightarrow E_B^1 = 7 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$).

Das Auftreten einer Rydbergserie von Bildladungszuständen an Oberflächen erfordert somit nur die Existenz einer Bandlücke in der projizierten Volumenbandstruktur, welche das Vakuumniveau enthält. Bildladungszustände sind deshalb ein häufig anzutreffendes Phänomen an Metalloberflächen. Elektronen, welche in Bildladungszuständen gebunden sind, befinden sich im Gegensatz zu anderen Oberflächenzuständen, welche mehr oder weniger an der Oberfläche lokalisiert sind, **vor** der Kristalloberfläche. Vor allem Bildpotentialzustände mit höherer Quantenzahl n haben ihre größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit weit vor der Kristalloberfläche ($n = 1: \langle z \rangle \approx 3-5 \text{ \AA}$, $n = 2: \langle z \rangle \approx 10-12 \text{ \AA}$) /56/ und spüren kaum mehr die spezifischen Eigenschaften der Unterlage. Die Wechselwirkung mit Phononen und Gitterstörungen ist deshalb sehr gering /21/. In einer Arbeit von Echenique und Pendry /22/ wird gezeigt, daß die Lebensdauer verbreiterung der Rydbergzustände kleiner ist als der energetische Abstand der Zustände. Somit sollte es prinzipiell möglich sein, die Rydbergzustände an Metalloberflächen auch für große Quantenzahlen n experimentell aufzulösen.

Bildladungszustände sind, da sie energetisch zwischen Fermienergie und Vakuumniveau liegen, mit normaler Einphotonen-Photoemission nicht detektierbar. Erstmals beobachtet wurden sie an flüssigem Helium mit Mikrowellen-Absorbtionsexperimenten /23/. Indirekt konnten sie an Metallen durch Beobachtung von Resonanzen in der Streuung von elastischen und inelastischen Elektronen bei LEED Experimenten /24/ nachgewiesen werden. Auf direktem Wege waren Bildladungszustände bisher nur mit inverser Photoemission zugänglich /20/, /25/-/27/. Infolge der bereits erwähnten begrenzten Energie- und Winkelauflösung von inverser Photoemission konnte bisher nur ein Zustand der Rydberg-ähnlichen Serie aufgelöst werden.

Das oben vorgestellte stark vereinfachte Potentialmodell von Cole und Cohen gilt sicherlich nicht in der Nähe der Kristalloberfläche, da das Potential dort nicht, wie von den Autoren vereinfacht angenommen, proportional $-1/z$ für $z \rightarrow 0$ singularär wird. Das Bildkraftpotential muß sich in der Nähe der Kristalloberfläche an das innere Potential des Festkörpers anpassen (Abb. III.2.). Echenique und Pendry /22/ haben einen realistischeren Potentialverlauf für die Beschreibung des Systems gewählt

$$\begin{aligned} V(z) &= -1/4z & ; z > z_0 \\ \text{(III.6)} \quad V(z) &= V_0 = -1/4z_0 & ; z < z_0 \end{aligned}$$

(Definition von z_0 siehe Abb.III.2.)

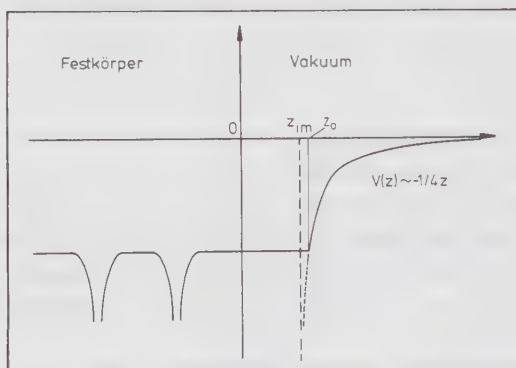


Abb.III.2.:

Modifiziertes Coulombpotential vor der Kristalloberfläche nach Echenique et al. /22/. Das Bildkraftpotential (Bildebene bei z_{im}) geht in der Nähe der Oberfläche in das innere Potential des Kristalls über.

Mit diesem Ansatz gelangen sie zu einer modifizierten Gleichung für die Bindungsenergie der Bildladungszustände, welche den Einfluß des Kristallpotentials auf die Elektronen im Bildladungszustand durch einen Quantendefektparameter a beschreibt:

$$(III.7) \quad E_B^n = - 0.85 \text{ eV} / (n+a)^2 + \hbar^2 \cdot k_{\parallel}^2 / 2 \cdot m_n^*$$

Der zweite Term der Gleichung berücksichtigt die kinetische Energie des Elektrons parallel zur Oberfläche. Die effektive Masse m_n^* des Elektrons bestimmt die Dispersion des Oberflächenzustandes; diese ist i.a. eine Funktion der Quantenzahl n der Bildladungszustände /22/. Für große n konvergiert m_n^* gegen m_e , die Masse eines freien Elektrons, da die hochangeregten Rydbergzustände wegen ihres großen Abstandes von der Kristalloberfläche sich wie ein freies Elektron parallel zur Oberfläche bewegen können.

Auch dieser empirische Ansatz von Echenique und Pendry gibt keine physikalisch befriedigende Beschreibung des tatsächlichen Potentialverlaufs an der Kristalloberfläche. Neuere Modelle von Smith /39/ und Hulbert et al. /40/ beschreiben das Elektron im Bildladungszustand als ein System stehender Wellen, welche einerseits am Kristallpotential und andererseits am Coulombpotential der Bildladung reflektiert werden. Diese Beschreibung enthält erstmals spezifische Eigenschaften des Kristalls (energetische Lage der Bandlücke und des Vakuumniveaus). Die Bindungsenergie des $n = 1$ Bildladungszustandes ist in diesem Modell abhängig von der Kristallorientierung, wobei Abweichungen vom idealen Wasserstoffmodell bis zu 40% errechnet werden.

Garcia et al. /28/ diskutieren ein Modell für die Beschreibung der Bildladungszustände, welches die Korrugation der Metalloberfläche berücksichtigt. (Unter Korrugation wird die "Welligkeit" der Elektronendichte an der Kristalloberfläche verstanden, welche von den Atomradien und der Oberflächenkristallstruktur abhängt). Diese Beschreibung liefert sehr starke Abweichungen der Bindungsenergie der niedrigsten Bildladungszustände vom Wasserstoffmodell.

Mit den bisherigen Messungen der inversen Photoemission können keine eindeutigen Aussagen über die Abweichungen der Bildpotentialzustände von dem idealisierten Modell der wasserstoffähnlichen Bindung gemacht werden.

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse der hochauflösten Zweiphotonen-Photoemissions-Messungen ermöglichen erstmals eine sehr genaue Bestimmung der Bindungsenergie der

Bildladungszustände. Zunächst werden die unterschiedlichen Anregungsmechanismen dargestellt. Es schließt sich in Kap.IV. und V. die Darstellung der Meßergebnisse an. Diese werden im Kap.VI. mit den verschiedenen theoretischen Modellen verglichen und diskutiert.

III.1. Photoanregung und Ionisation von Bildladungszuständen

Im folgenden werden die unterschiedlichen Anregungsmechanismen zur Besetzung und anschließenden Ionisation der Bildladungszustände diskutiert.

Die Besetzung eines Bildladungszustandes erfolgt durch Photonenanregung eines Valenzbandelektrons oder Elektrons aus einem Oberflächenzustand (-resonanz) der Energie E_i mit einem Photon der Energie $h\nu$, wobei wegen der Energieerhaltung gilt:

$$(III.1.1.) \quad h\nu = E_B^n - E_i$$

mit E_B^n = Bindungsenergie des Bildladungszustandes. Die energetische Breite innerhalb derer eine resonante Anregung möglich ist, wird durch die Breite von Anfangs- und Zwischenzustand sowie der Austrittsarbeitsinhomogenität bestimmt. Aus der Energieerhaltung folgt, da der höchste besetzte Zustand maximal die Energie E_F haben kann, daß zur Anregung des Bildladungszustandes der Energie E_B^n eine minimale Photonenenergie $h\nu_{\min} = E_B^n - E_F$ notwendig ist. Ist das Anfangsniveau kein energetisch scharfer Zustand, sondern existiert ein Kontinuum von Anfangszuständen, so ist eine Anregung von Valenzbandelektronen in die Bildpotentialzustände oberhalb einer Minimalenergie möglich. Eine energetische Grenze für mögliche Anregungszustände ist im Experiment dadurch gegeben, daß die Photonenenergie $h\nu$ nicht sehr viel größer als die Austrittsarbeit der jeweiligen Kristalloberfläche sein darf. Bei Einstrahlung mit Photonenenergien $h\nu > \Phi$ tritt starke Einphotonen-Photoemission auf. Die Trennung dieser von der Zweiphotonenemission ist zwar prinzipiell durch die unter-

schiedliche kinetische Energie der Ein- und Zweiphotonenemission (und die quadratische Abhängigkeit von der Lichtintensität) möglich, jedoch kann das Einphotonensignal so stark werden, daß die Energieverteilung der emittierten Elektronen durch Raumladungseffekte geändert wird /4/,/6/,/7/. An Ag(100) konnte gezeigt werden, daß es auch für $h\nu > \Phi$ innerhalb weniger 100 meV oberhalb Φ möglich ist, ungestörte Zweiphotonen-Photoemissions-Energieverteilungen bei gleichzeitiger Einphotonen-Photoemission zu messen.

Neben der in Abb.III.1.1.(A) gezeigten direkten Anregung der Zwischenzustände ist auch die indirekte Anregung möglich. Bei diesem Prozeß werden Elektronen aus dem Anfangszustand E_i in unbesetzte Volumenzustände oberhalb des Bildladungszustandes angeregt (Abb. III.1.1.(B)). Von dem kurzlebigen Volumenzwischenzustand kann das Elektron z.B. durch Phononenwechselwirkung zu niedrigeren Energiezuständen relaxieren. Da dieser Prozeß nicht $k_{\parallel}$ -erhaltend ist, können auch Elektronen zur Besetzung der Bildladungszustände beitragen, die in Bereiche der Brillouin-Zone angeregt werden, deren $k_{\parallel}$ -Vektor nicht mit dem des Bildladungszustandes, in welchen hineingestreut wird, übereinstimmt. Dies macht die indirekte Anregung sehr viel wahrscheinlicher, da eine größere Anzahl von angeregten Volumenzuständen zur Besetzung der Bildladungszustände beitragen kann. Streuung innerhalb des Bildladungszustandes ist sehr viel weniger wahrscheinlich, da die Wechselwirkung der Elektronen im Bildpotentialzustand mit dem Substrat sehr gering ist. Das gilt insbesondere für höhere Quantenzustände. Dies wird durch die experimentellen Ergebnisse an der Ag(100)-Oberfläche bestätigt (s.Kap. V.).

Im zweiten Anregungsschritt der Zweiphotonen-Photoemission wird das Elektron aus dem Bildladungszustand in einen Endzustand oberhalb des Vakuumniveaus angeregt. Da sich das Elektron im Bildladungszustand bereits vor der Kristalloberfläche befindet, kann es im zweiten Anregungsprozeß sofort an freie Endzustände, welche in ihrem Symmetriecharakter durch die Emissionsgeometrie bestimmt sind, ankoppeln. In Normalenemission sind diese totalsymmetrisch /29/.

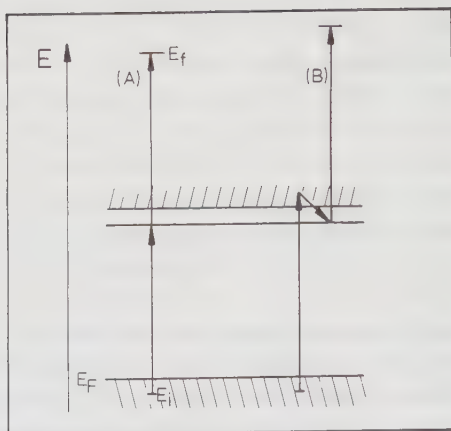


Abb. III.1.1.: Resonante (A) und nichtresonante (B) Zweiphotonen-Photoanregung von Bildpotentialzuständen.

Die Bildpotentialzustände sind wegen ihres zweidimensionalen Charakters ebenfalls totalsymmetrisch (Bindung nur in z-Richtung normal zur Kristalloberfläche und (fast) freie Bewegung senkrecht dazu in x-y Richtung). Die Wellenfunktionen haben deshalb Λ_1 -Symmetriecharakter an der (111)-Oberfläche bzw. Δ_1 an der (100)-Oberfläche. Auch die besetzten Anfangszustände haben bei beiden Flächen den gleichen Symmetriecharakter, nämlich Λ_1 für Ag(111) (C_{3v} -Punktgruppe) und Δ_1 für Ag(100) (C_{4v} -Punktgruppe). Unter Anwendung der Dipolauswahlregeln findet man /30/, daß $\Lambda_1 \rightarrow \Lambda_1$ Übergänge (bzw. $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$) nur möglich sind, wenn der A-Vektor des Lichtes eine nicht verschwindende Komponente senkrecht zur Oberfläche hat. Bei der von uns vorgegebenen Emissionsgeometrie heißt das: Anregung in die Bildladungszustände ist nur mit p-polarisiertem Licht möglich. Maximale Anregung erreicht man bei streifendem Einfall mit p-polarisiertem Licht (der A-Vektor des Lichtes steht dabei senkrecht auf der Kristalloberfläche). Anregung in s-Polarisation ist unter keinem Einfallswinkel möglich, da der A-Vektor immer vollständig in der Oberfläche der Probe schwingt.

III.1.1. Anregungsmechanismen bei der Ag(111)-Oberfläche

Abb.III.1.2. zeigt ein Energiediagramm für die Ag(111)-Oberfläche bei $k_{||} = 0$. In Normalenrichtung existiert an der (111)-Fläche eine Bandlücke, welche ihr Minimum bei -0.31 eV unterhalb der Fermienergie (L_2') und ihr Maximum bei $+3.85\text{ eV}$ oberhalb der Fermienergie hat (L_1) /86/. Das Vakuumniveau liegt etwa 700 meV oberhalb der Bandlückenoberkante. Damit ist für Ag(111) die Bedingung, daß die Bildladungszustände energetisch in einer Bandlücke der projizierten Volumenbandstruktur liegen müssen, nur für den $n = 1$ Zustand erfüllt. Da der energetische Überlapp der höheren Bildladungszustände mit Volumenzuständen jedoch sehr gering ist und damit die Dämpfung ebenfalls noch schwach ist, existieren an dieser Fläche trotzdem Zustände höherer Quantenzahlen der Rydbergserie. Der niedrigste Zustand $n = 1$ liegt bei Wasserstoff-ähnlicher Bindungsenergie ($E_B^1 = -0.85\text{ eV}$) noch innerhalb der Bandlücke.

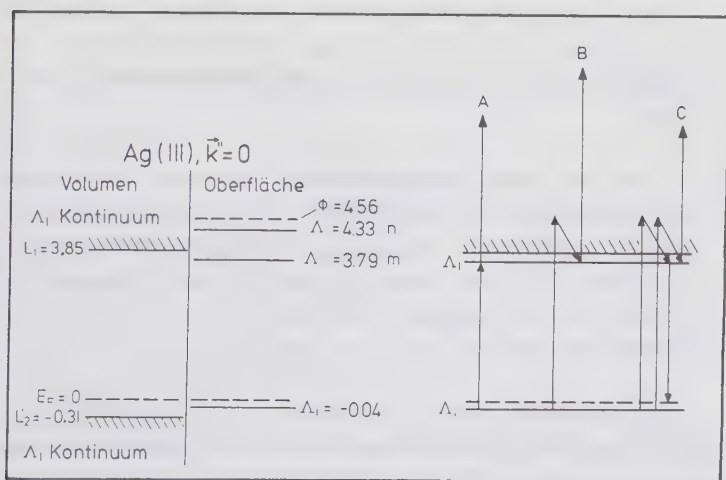


Abb.III.1.2.: Energiediagramm der Ag(111)-Oberfläche bei $k_{||} = 0$ (links). Energien in eV relativ zu E_F . Mögliche Zweiphotonenprozesse (rechts): (A) resonante Anregung; (B) indirekte Anregung; (C) "Pooling-Prozess" im Bildladungszustand.

In anderer Hinsicht stellen die (111)-Oberflächen der Edelmetalle eine wichtige Besonderheit für die Zweiphotonenanregung dar:

In dem "Shockley-inverted gap" existiert ein besetzter Oberflächenzustand. Dieser von W.Shockley /12/ theoretisch vorhergesagte Zustand wurde mit winkelaufgelöster Photoemission von Heimann et al. /13/ erstmals gemessen. Der Oberflächenzustand ist aus mehreren Gründen ideal zur Anregung der Bildladungszustände geeignet:

- i.) der Oberflächenzustand ist energetisch sehr scharf ($\Delta E(\text{FWHM}) \leq 50 \text{ meV}$ /17/). Dies ermöglicht die genaue Bestimmung der Bindungsenergie der Bildladungszustände durch Variation der Photonenenergie der anregenden Lichtquelle aus dem Resonanzverhalten der Photoemissionsintensität. Je schmaler Anfangs- und Zwischenzustand sind, desto schärfer sollte die Anregungsresonanz sein;
- ii.) der Oberflächenzustand ist in der Oberfläche des Kristalls lokalisiert. Das bedeutet zum einen eine hohe lokale Zustandsdichte in der Oberfläche und zum anderen einen großen Überlapp mit der Wellenfunktion der Bildladungszustände, welche vor der Oberfläche lokalisiert sind;
- iii.) der Oberflächenzustand liegt in einer Bandlücke der projizierten Volumenbandstruktur. Die Anregung von Volumenbändern läßt sich deshalb energetisch gut von der Anregung über den Oberflächenzustand trennen (Die Anregung von Volumenzuständen ist zudem wesentlich schwächer).

Zur Interpretation der Zweiphotonen-Spektren ist es erforderlich, die genaue Lage des Anfangszustandes relativ zum Vakuumniveau zu kennen. In der Literatur existieren sehr unterschiedliche Meßwerte über Bindungsenergie, Breite und Dispersion des besetzten Shockley Zustandes von Ag(111) /13/, /14/, /15/. Die mit Einphotonen-Photoemission gemessenen Bindungsenergien liegen zwischen 50 und 120 meV. Inverse Photoemissionsmessungen von Hulbert et al. /31/ bei $k_{\parallel} > 0$

ergeben bei Extrapolation zu $k_{\parallel} = 0$ eine Bindungsenergie von 40 meV. Der Grund für die starke Streuung der Daten in 1PPE liegt wahrscheinlich in der Schwierigkeit der Bestimmung des Fermi-niveaus. Dies kann bei Ag(111) nur dadurch festgelegt werden, daß die Photoemission bei $k_{\parallel} > 0$ gemessen wird. Bei $k_{\parallel} \approx 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ kreuzt das 2'ere Band der Oberflächenbrillouinzone das Fermi-niveau. Da die Zustandsdichte bei E_F gering ist, ist es schwierig, die genaue Lage von E_F festzulegen, in unserem Experiment aber möglich (s. Abb. II.4.6.). Ein anderer Grund für die unterschiedlichen Meßwerte liegt in der beschränkten k -Auflösung der Meßanordnungen.

In der hier vorgestellten Apparatur war es möglich, den Oberflächenzustand sehr gut zu charakterisieren, da die Energie- und Winkelauflösung deutlich besser als bei früheren Messungen ist. Im Rahmen einer Diplomarbeit konnte H.J. Rieß /17/ die Bindungsenergie und die Dispersion des Ag(111)-Oberflächenzustandes bestimmen.

III.1.2. Anregungsmechanismen bei der Ag(100)-Oberfläche

In Abb. III.1.3. ist ein Energiediagramm von Ag(100) dargestellt. Es sind folgende Änderungen im Vergleich zu der (111)-Oberfläche zu sehen:

- i.) die Bandlücke der Ag(100)-Oberfläche ist um etwa 2 eV zu höherer Energie verschoben, das Vakuumniveau liegt somit etwa in der Mitte der Bandlücke;
- ii.) es gibt keinen besetzten Oberflächenzustand bei $k_{\parallel} = 0$ kurz unterhalb der Fermienergie. Stattdessen existiert ein Kontinuum von besetzten Volumenzuständen unterhalb E_F , da das 5s-Band das Fermi-niveau auf der Δ -Achse schneidet.

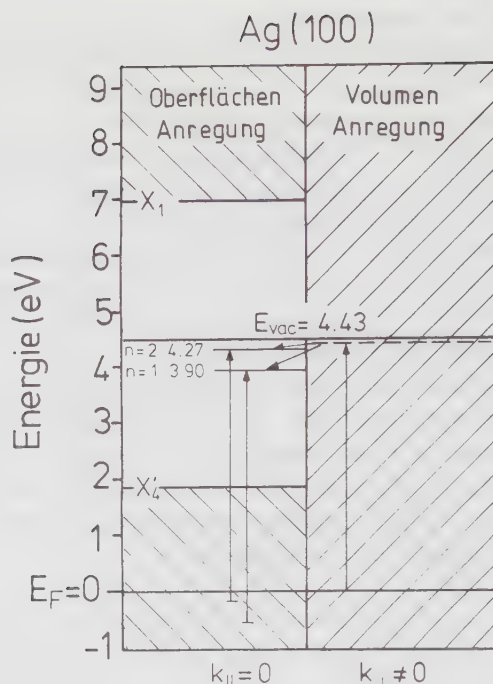


Abb.III.1.3.: Energiediagramm der Ag(100)-Oberfläche bei $k_{||} = 0$ (links) und $k_{||} \neq 0$ (rechts). Eingezeichnet sind die **direkte** Anregung von besetzten Volumenzuständen in den $n = 1$ und $n = 2$ Bildladungszustand (links) und die **indirekte** Anregung über Volumenzwischenzustände des Leitungsbandes und Relaxation in die Bildladungszustände (rechts).

Aufgrund dieser Änderung in der Volumenbandstruktur ergeben sich folgende Unterschiede im Anregungsmechanismus zur Zweiphotonen-Photoemission im Vergleich zur Ag(111)-Oberfläche:

- i.) infolge des fehlenden Oberflächenzustandes kann der erste Anregungsschritt nur von besetzten Volumenzuständen des 5s-Bandes erfolgen. (Die d-Bänder von Ag liegen so tief unterhalb von E_F , daß sie mit den eingestrahnten

Photonenenergien nicht zur Besetzung der Bildladungszustände beitragen können; dies gilt auch für die (111)-Oberfläche). Deshalb erfolgt bei der Zweiphotonenanregung keine resonante Überhöhung des Photoemissionssignals bei Variation der Photonenenergie;

ii.) der Überlapp der Volumenzustände mit den Bildladungszuständen ist viel geringer, als der der Oberflächenzustände. Daraus resultiert ein kleineres Übergangsmatrixelement bei der (100) Fläche. Das 2PPE-Signal sollte deutlich schwächer sein als bei Ag(111);

iii.) indirekte Anregung der Bildladungszustände über die Leitungsbänder ist nur bei $k_{\parallel} \neq 0$ möglich (s. Abb. III.1.3.). Der notwendige Impulsübertrag zur Streuung aus Volumenzuständen in den Bildladungszustand ist sehr groß. Die indirekte Anregung wird dadurch weniger effektiv sein als bei der Ag(111)-Oberfläche.

IV. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE AN DER Ag(111)-OBERFLÄCHE

IV.1. Einphotonen-Photoemission von Ag(111)

Zur genauen Charakterisierung des Anfangszustandes der Zweiphotonenanregung wurde der besetzte Oberflächenzustand mit Einphotonen-Photoemission gemessen [17]. Für die im folgenden Abschnitt dargestellten Zweiphotonen-Messungen war die Kenntnis folgender Größen wichtig:

- i.) energetische Lage des Oberflächenzustandes,
- ii.) Lebensdauer verbreiterung des Oberflächenzustandes,
- iii.) Dispersion des Oberflächenzustandes,
- iv.) Lage des Fermi-niveaus,
- v.) Austrittsarbeit der Kristallfläche,
- vi.) Austrittsarbeitsvariation infolge Restgasbedeckung,
- vii.) Austrittsarbeitsinhomogenitäten,
- viii.) Temperaturabhängigkeit des Oberflächenzustandes.

Die Bestimmung dieser Größen mit Hilfe der Einphotonen-Photoemission wird im folgenden erläutert.

Die absolute Bestimmung der Bindungsenergie des Oberflächenzustandes ist nur möglich, wenn die **Lage des Ferminiveaus** der Oberfläche bekannt ist. Infolge der Bandlücke bei $k_{||} = 0$ kann die Fermikante nur bei schräger Emission ($k_{||} > 0.16 \text{ \AA}^{-1}$) gemessen werden (s. Abb. II.4.6.). Die Messung erfolgte mit der Ar-Resonanzlampe, welche zwei Linien starker Intensität bei $h\nu = 11.83 \text{ eV}$ und 11.62 eV erzeugt. Die Fermikante erscheint deshalb doppelt mit einem Energieabstand von 205 meV .

Bei bekannter Lage des Ferminiveaus kann die **Bindungsenergie** des Oberflächenzustandes direkt durch Messung der energetischen Lage des Maximums der Emission aus dem Oberflächenzustand bestimmt werden. Abb. II.4.4. zeigt eine solche Energieverteilungsmessung. Wegen der zwei Anregungslinien der Ar-Resonanzlampe erscheint auch hier der Oberflächenzustand bei zwei verschiedenen Energien, die um die Energiedifferenz der Anregungslinien verschoben sind. Wichtig ist bei diesen Messungen, neben der guten Energie- und Winkelauflösung, die genaue Orientierung des Kristalls. Nur wenn die Kristallnormale mit einer Genauigkeit von $\pm 0.5^\circ$ parallel zur optischen Achse des Eintrittslinsensystems orientiert ist, kann die genaue Bindungsenergie bei $k_{||} = 0$ am Boden der Dispersionsparabel des Oberflächenzustandes gemessen werden. H.J.Rieß /17/ bestimmte die Bindungsenergie zu $E_B = -0.04 \text{ eV} \pm 10 \text{ meV}$ und die effektive Masse zu $m^*/m_e = 0.7 \pm 0.2$. Diese Werte weichen z.T. deutlich von denen früherer Messungen ab /13/-/15/, sie sind aber in guter Übereinstimmung mit Messungen von Hulbert et al. /31/ und selbstkonsistenten Rechnungen von Ho et al. /78/.

Die **Lebensdauer verbreiterung** des Oberflächenzustandes läßt sich nicht direkt aus der Breite der gemessenen Photoemissionsstruktur bestimmen (s. Kap. II.). Es kann jedoch aus der gemessenen Breite von 52 meV sicher eine obere Grenze für die natürliche Linienbreite von $\leq 50 \text{ meV}$ angegeben werden. Unter der Annahme, daß der Analysator das theoretische Auflösungsvermögen erreicht, (s. Kapitel II.) ergibt sich bei einer Gaußtransmissionsfunktion des Analysators eine intrinsische Halbwertsbreite des Oberflächenzustandes von 30 meV .

Die Austrittsarbeit von Ag(111) konnte durch Messung der Breite des Gesamtspektrums zu $4.56 \text{ eV} \pm 20 \text{ meV}$ bestimmt werden, was in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen ist /20/, /32/, /33/.

Die Variation der Austrittsarbeit infolge von Restgasbedeckung war bei den Ag-Oberflächen sehr gering. Nach einem Reinigungszyklus (s. Kap. II.2.) war die Austrittsarbeit für mehr als 12 h im Rahmen der Meßgenauigkeit von $\pm 10 \text{ meV}$ konstant. Es genügte, die Probe einmal pro Meßtag etwa 10 Minuten zu sputtern (1.6 kV Beschleunigungsspannung, 20 mA Emissionsstrom bei $5 \cdot 10^{-5}$ Torr Ar-Partialdruck) und anschließend für wenige Minuten auf etwa 500°C zu tempern, um die Probe zu reinigen. Zu Beginn und am Ende jeder Meßreihe wurde die Austrittsarbeit mit der Einphotonen-Photoemission kontrolliert.

Es ist bekannt, daß die Austrittsarbeit lokal sehr unterschiedliche Werte haben kann /71/, auch wenn die mittlere Austrittsarbeit konstant ist. Eine Variation von Φ würde sich in einer scheinbaren Verbreiterung der Bildladungszustände äußern, da diese an das Vakuumniveau gekoppelt sind. Die tatsächliche Variation der lokalen Austrittsarbeit ist nur sehr schwer meßbar. Durch Messung der Breite der niederenergetischen Abschneidekante des Einphotonen-Photoelektronenspektrums kann jedoch eine obere Grenze für die Austrittsarbeitsheterogenität angegeben werden. Bei Ag(111) betrug die Breite der "0 eV-Kante" 40 bis 60 meV (dies ist etwa gleich der Analysatorauflösung) (vergl. Abb.II.4.7.), d.h., die Austrittsarbeitsvariation war (vermutlich deutlich) kleiner 60 meV.

Die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenzustandes konnte durch Einphotonen-Photoemissionsmessung bei gleichzeitigem Heizen des Kristalls beobachtet werden. Oberhalb von etwa 200°C verschwand das Photoemissionssignal des Oberflächenzustandes.

IV.2. Energieverteilungsmessung der Zweiphotonen- Photoemission an Ag(111)

Die Energieverteilung der Photoelektronen wurde bei den vorliegenden Experimenten als Funktion mehrerer Parameter gemessen:

- i.) der Photonenenergie,
- ii.) des Austrittswinkels der Elektronen,
- iii.) der Photonenflußdichte.

Im folgenden werden die Energieverteilungskurven bei Variation dieser Parameter dargestellt.

Bei der **Variation der Photonenenergie** erhält man wesentliche Informationen aus der Energieverteilung, z.B.:

- das Auftreten oder Verschwinden von Strukturen;
- die Verschiebung der peak-Lage als Funktion von $h\nu$;
- das Intensitätsverhalten der peaks als Funktion von $h\nu$.

Abb.IV.2.1. bis Abb.IV.2.8. zeigen die Energieverteilung bei Erhöhung der Photonenenergie von 3.44 eV bis 4.35 eV. Die pass-Energie des Analysators wurde bei diesen Messungen einerseits so groß gewählt, daß die Meßzeiten in vertretbarem Rahmen blieben (< 0.5 h), andererseits so klein, daß die energetische Verbreiterung durch den Analysator möglichst gering war. Die Erhöhung der Lichtintensität war wegen Raumladungsverbreiterungen nur beschränkt möglich. Die Photoemissionsstrukturen verschwanden alle, bis auf den "0 eV-peak" bei Erhöhung der Kristalltemperatur durch externe Heizung über 200°C. Bei der gleichen Temperatur verschwand auch der Oberflächenzustand von Ag(111) in der Einphotonen-Photoemission. Dies ist ein indirekter Nachweis dafür, daß die Temperaturerhöhung durch die Laserstrahlung kleiner als 200°C war.

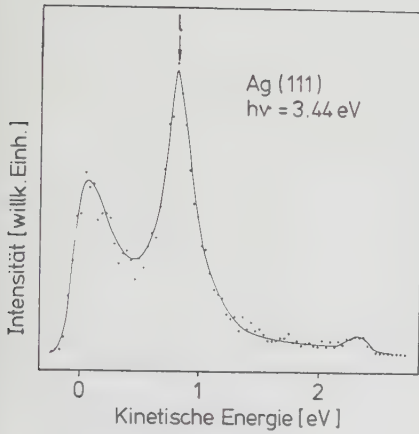


Abb. IV.2.1.:

Energieverteilung der 2PPE an Ag(111) in Normalenemission, $h\nu = 3.44$ eV, $E_a = 2$ eV, p-pol..

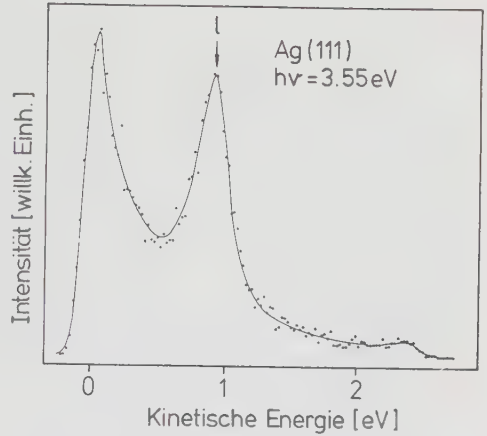


Abb. VI.2.2.:

Energieverteilung der 2PPE an Ag(111) in Normalenemission, $h\nu = 3.55$ eV, $E_a = 2$ eV, p-pol..

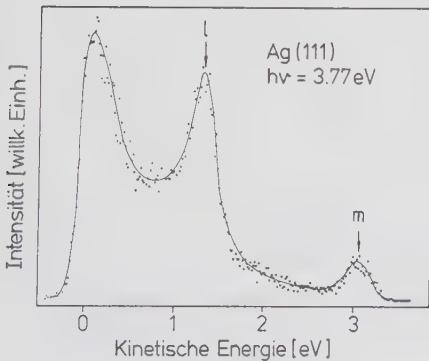


Abb. VI.2.3.:

Energieverteilung der 2PPE an Ag(111) in Normalenemission, $h\nu = 3.77$ eV, $E_a = 2$ eV, p-pol..

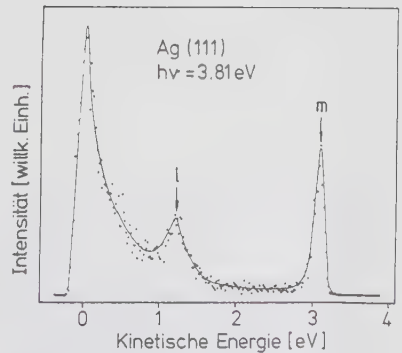


Abb. VI.2.4.:

Energieverteilung der 2PPE an Ag(111) in Normalenemission, $h\nu = 3.81$ eV, $E_a = 2$ eV, p-pol..

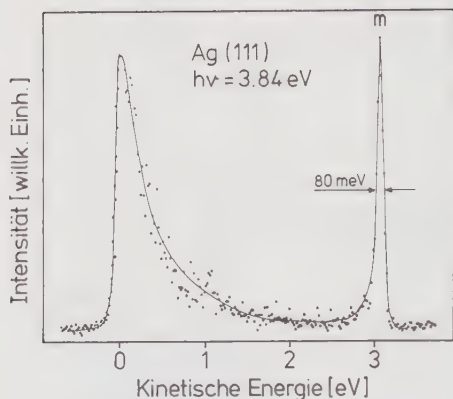


Abb.VI.2.5.:

Energieverteilung der 2PPE an Ag(111) in Normalenemission, $h\nu = 3.84$ eV, $E_a = 2$ eV, p-pol..

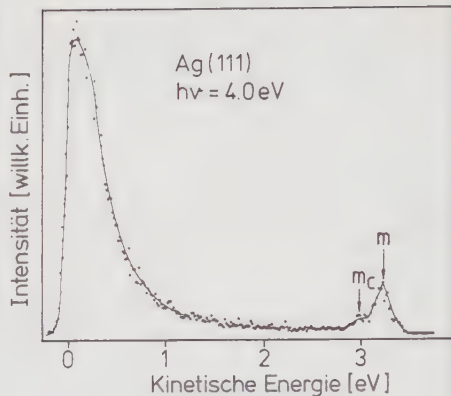


Abb.VI.2.6.:

Energieverteilung der 2PPE an Ag(111) in Normalenemission, $h\nu = 4.00$ eV, $E_a = 2$ eV, p-pol..

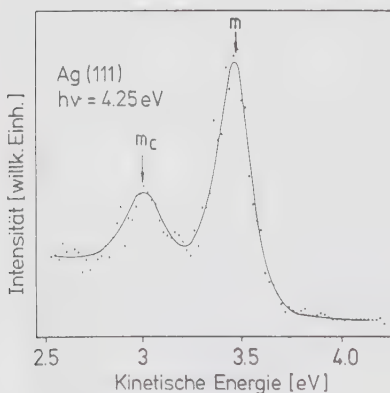


Abb.VI.2.7.:

Energieverteilung der 2PPE an Ag(111) in Normalenemission, $h\nu = 4.25$ eV, $E_a = 2$ eV, p-pol..

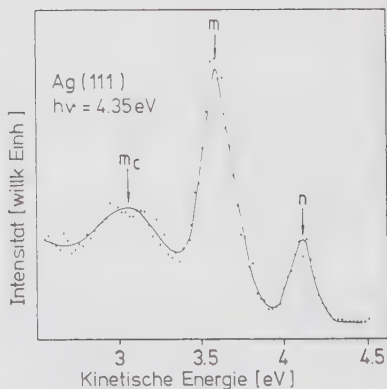


Abb.VI.2.8.:

Energieverteilung der 2PPE an Ag(111) in Normalenemission, $h\nu = 4.35$ eV, $E_a = 2$ eV, p-pol..

In Abb.IV.2.1. bis IV.2.8. sind folgende charakteristischen Strukturen zu erkennen:

- 1.) unterhalb von etwa 3.84 eV erscheint eine Struktur "l", welche mit abnehmender Photonenenergie größer wird. Die peak-Energie verschiebt sich mit $h\nu$ bei Variation der Photonenenergie (s.Abb.IV.2.10.). Aus der kinetischen Energie läßt sich eine Bindungsenergie von 1.92 eV ± 50 meV oberhalb E_F bestimmen. Aus der $h\nu$ -Abhängigkeit der kinetischen Energie folgt, daß es sich hierbei um einen festen Zwischenzustand handelt. Eine resonante Anregung aus dem besetzten Oberflächenzustand ist nicht möglich, da die Resonanzenergie von $h\nu_{\text{res}} = 1.96$ eV nicht ausreicht, um den Zwischenzustand im zweiten Anregungsschritt über das Vakuumniveau hinaus anzuregen. Eine genauere Diskussion erfolgt bei der Ag(100) Oberfläche, wo dieser Zustand auch beobachtet wurde;
- 2.) ab einer Photonenenergie von 3.77 eV erscheint eine Struktur "m" in der Energieverteilung, welche bei $h\nu = 3.84$ eV eine resonanzartige Überhöhung zeigt (s. Abb. IV.2.9.) und bei Photonenenergien oberhalb 4.2 eV in ihrer Intensität konstant bleibt; (Bem.: Abb. IV.2.7. und IV.2.8. sind wegen des schwächeren Signals bei dieser Photonenenergie als Ausschnittsvergrößerung gezeigt; unterhalb des dargestellten Energieintervalls existieren mit Ausnahme des "0 eV peaks" keine Strukturen mehr in der Energieverteilung.);
- 3.) oberhalb von 4.25 eV Photonenenergie erscheint eine Struktur "n" (s. auch Abb.IV.2.9.), welche ebenfalls in ihrer Intensität ein resonanzartiges Verhalten zeigt, deren absolute Intensität jedoch nur etwa 1/40 der des "m"-peaks ist. Sowohl die Struktur "m", als auch "n" zeigen oberhalb der Resonanzenergie eine $h\nu$ -Abhängigkeit. Beide können deshalb einem festen Zwischenzustand zugeordnet werden;
- 4.) ab einer Photonenenergie von 4.0 eV läßt sich eine relativ schwache Struktur auflösen, welche bei Erhöhung

der Photonenenergie keine Änderung ihrer energetischen Lage zeigt. Die Intensität der mit " m_C " bezeichneten Struktur ist im gesamten beobachteten Energiebereich konstant.

Die peaks "m" und "n" lassen sich Aufgrund ihres energetischen Verhaltens sowie ihrer Intensitätsresonanz sofort als Emission aus Bildladungszuständen benachbarter Quantenzahl, welche aus dem Oberflächenzustand im ersten Anregungsschritt besetzt wurden, identifizieren. Im folgenden wird der Zustand "m" als $n = 1$ und der Zustand "n" als $n = 2$ Bildladungszustand bezeichnet. In Kapitel VI.2. wird gezeigt, daß diese Zuordnung korrekt ist. (Die Quantenzahl n ist eindeutig durch die Anzahl der Extrema der Wellenfunktion vor der Kristalloberfläche festgelegt). Resonante Anregung erfolgt dann, wenn die Photonenenergie gleich der Energiedifferenz Bildladungszustand - besetzter Oberflächenzustand ist. Unterhalb dieser Energie ist keine Anregung in den Bildladungszustand möglich. Dies wird aus dem Verlauf der Intensität als Funktion der Photonenenergie deutlich (s. Abb. IV.2.9.). Oberhalb der Resonanzphotonenenergie ist eine Anregung ebenfalls möglich, sie ist jedoch um den Faktor 10 schwächer, als bei resonanter Anregung. In Abb. III.1.2. ist ein Energiediagramm für Ag(111) sowie die Darstellung der verschiedenen Anregungsmechanismen gezeigt. Oberhalb der Resonanz ist die indirekte Besetzung der Bildladungszustände über unbesetzte Volumenzustände möglich.

Die **Breite der Photoemissionsstrukturen** in der Energieverteilung wird durch folgende Faktoren bestimmt:

- i.) Lebensdauerverbreiterung der Bildladungszustände,
- ii.) Austrittsarbeitsinhomogenitäten,
- iii.) Verbreiterung durch die Analysatorauflösung.

Die schmalste beobachtete Struktur in der Zweiphotonen-Energieverteilung war 80 meV (s. Abb. IV.2.5.) breit. Da dies aber etwa gleich der Analysatorauflösung ist (Pass-Energie des Analysators = 2 eV), kann daraus nur gefolgert werden, daß die Faltung von Austrittsarbeitsinhomogenität, intrinsischer Breite der Bildladungszustände und Breite des Anfangszustandes kleiner 80 meV ist. Die Einphotonenmessungen zeigen

eine Austrittsarbeitseinhomogenität von kleiner 60 meV. Die tatsächliche Lebensdauer verbreiterung ist vermutlich noch deutlich geringer. Daß diese keinen Einfluß auf die Breite des peaks hat, kann auch daraus geschlossen werden, daß der "m"-peak ($n = 1$) und der "n"-peak ($n = 2$), welche im Gegensatz zum "l"-peak eindeutig als Bildladungszustände identifiziert werden können, die gleiche Breite besitzen. Dies widerspricht der Erwartung, wonach die Lebensdauer verbreiterung der Bildladungszustände mit zunehmender Quantenzahl abnehmen sollte /22/.

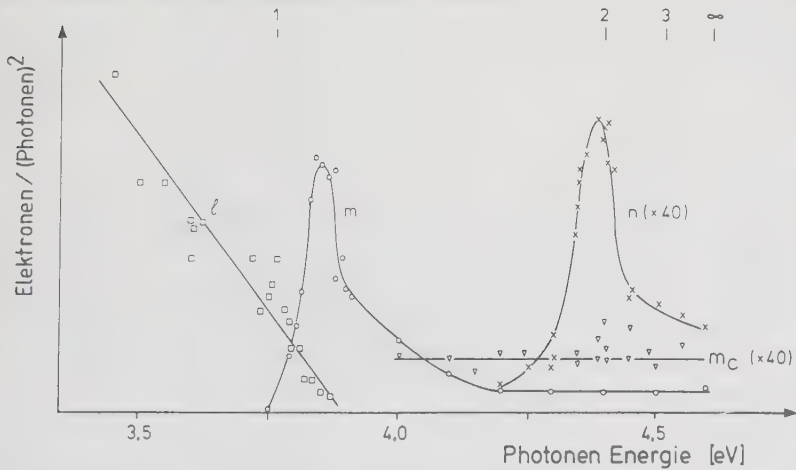


Abb.IV.2.9.: Intensität des PE-Signals der Strukturen l, m, n und m_C als Funktion der Photonenenergie, normiert auf das Quadrat der Photonenzahl. Striche markieren die Resonanzenergien im Wasserstoffmodell für $n = 1, 2, 3$ und ∞ .

Die **Breite der Intensitätsresonanz** wird durch die Breite des Anfangszustandes (≤ 50 meV) und die scheinbare Breite des Bildladungszustandes (natürliche Linienbreite $\otimes$ Austrittsarbeitseinhomogenität (≤ 60 meV)) bestimmt. Die beobachtete Resonanzbreite beträgt für den $n = 1$ und $n = 2$ Bildladungszustand ≈ 100 meV (s.Abb. IV.2.9.).

Die Änderung der kinetischen Energie der Strukturen in der Energieverteilung als Funktion der anregenden Photonen-

energie ist in Abb.IV.2.10. dargestellt. Der "1" Zustand zeigt im gesamten beobachteten Energiebereich eine $h\nu$ Abhängigkeit. Dies ist charakteristisch für einen festen Zwischenzustand bei der Zweiphotonenanregung. Auch die beiden Bildladungszustände $n = 1$ und $n = 2$ zeigen oberhalb der Resonanz eine lineare Abhängigkeit (mit der Steigung $h\nu$) der energetischen Lage des peak-Maximums bei Variation der Photonenenergie. Außerhalb der Resonanz erfolgt eine indirekte Besetzung der Bildladungszustände über Volumenzustände. Im zweiten Anregungsschritt aus dem Bildladungszustand in den Endzustand wird die Energie eines Photons zu der Energie des Bildladungszustandes addiert.

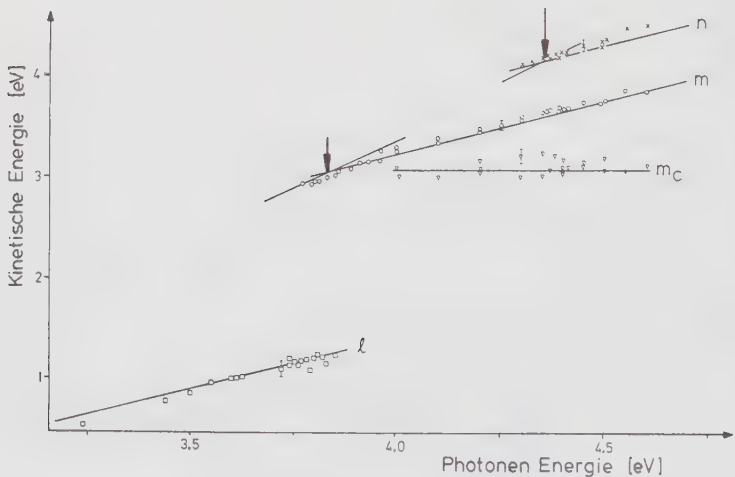


Abb.IV.2.10.: Endzustandsenergie (relativ zu E_{vac}) als Funktion der Photonenenergie der 2PPE-Strukturen an der Ag(111)-Oberfläche. Außerhalb der Resonanz (Pfeile bei m und n) sind die aus der Resonanzphotonenenergie resultierenden Geraden mit der Steigung $h\nu$ eingezeichnet.

Anders ist die Situation, wenn die Anregung direkt vom Oberflächenzustand in den Bildladungszustand erfolgt. Hat der Zwischenzustand die Breite ΔE (mit $\Delta E = \Delta E_{\text{intr}} \oplus$ Austritts-
 arbeitsinhomogenität) und gilt: $\Delta E_i \ll \Delta E$ (ΔE_i = Breite des
 Anfangszustandes), so variiert die Energie des Endzustandes
 innerhalb des Energieintervalles ($h\nu_{\text{res}} - \Delta E/2 \leq h\nu \leq h\nu_{\text{res}} +$
 $\Delta E/2$) um die doppelte Anregungsenergie (s. Abb. IV.2.11),
 d.h., die Steigung der Endzustandsenergie gegenüber der Pho-
 tonenenergie beträgt $2h\nu$. Dieses Verhalten kann man qualita-
 tiv in der Nähe der Resonanz beobachten (s. Abb. IV.2.10.).

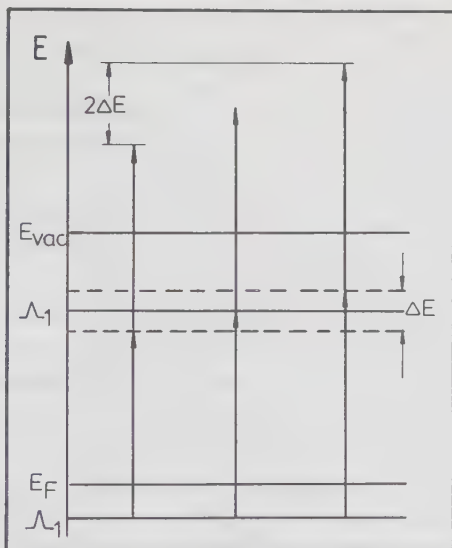


Abb. IV.2.11.: Variation der Endzustandsenergie bei einer
 Breite ΔE des Zwischenzustandes.

An der Ag(111)-Oberfläche war es möglich neben dem $n = 1$
 und $n = 2$ auch den $n = 3$ Zustand zu beobachten. Da der $n = 3$
 Zustand sehr dicht am Vakuumniveau liegt (Bindungsenergie
 ≈ 100 meV), konnte eine Resonanzkurve nicht bestimmt werden,
 weil oberhalb von 4.55 eV Photonenenergie starke LPPE die
 Messung der Energieverteilung (Raumladungen) verhinderte. In
 Abb. IV.2.12. sind die Energieverteilungskurven bei Anregung
 mit Photonenenergien von 4.40 eV ($n = 2$ Resonanz) bis 4.55 eV
 gegen die Bindungsenergie aufgetragen. In dieser Darstellung

verschiebt sich die Emission aus den Bildladungszuständen bei Variation der Photonenenergie nicht. Oberhalb der $n = 2$ Resonanz ($h\nu = 4.40$ eV) wird zunächst die Emission bei -230 meV Bindungsenergie schwächer, da dieser Zustand nur noch in indirekter Anregung besetzt werden kann. Ab 4.50 eV erscheint eine Struktur bei etwa 100 meV Bindungsenergie, die aus dem $n = 3$ Bildladungszustand stammt. Bei ungefähr 4.55 eV wird dieses Signal maximal. Die Bindungsenergie des $n = 3$ Zustands beträgt 100 meV (± 30 meV).

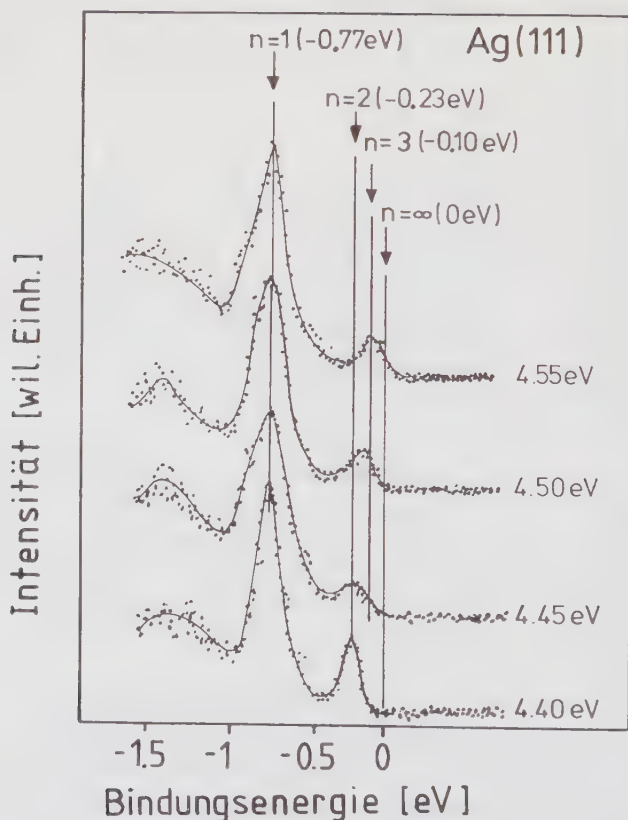


Abb. IV.2.12.: Energieverteilung des 2PPE-Signals der Ag(111)-Oberfläche in Normalenemission gegen die Bindungsenergie (relativ zu E_{vac}) aufgetragen. $E_a = 4$ eV, p-pol..

IV.2.1. Der "pooling peak"

Bisher nicht diskutiert wurde die Emission bei 3.09 eV Endzustandsenergie. Wie aus Abb. IV.2.10. hervorgeht, ändert sich die kinetische Energie dieses peaks bei Variation der Photonenenergie nicht. Dieses Verhalten erlaubt zwei verschiedene Erklärungen für dieses Photoemissionssignal:

1.) das PE-Signal resultiert aus einer zweistufigen Anregung in einen konstanten Endzustand.

Als Endzustände kommen unbesetzte Leitungsbänder der Volumenbandstruktur in Frage. Da sich die Photoemissionsstruktur weder bei Variation der Photonenenergie, noch bei Änderung des Emissionswinkels in ihrer energetischen Lage verschiebt, kommt als Endzustand nur ein Leitungsbandminimum (auch relatives Minimum oder Sattelpunkt) in Frage. Nur wenn die Zustandsdichte ein ausgeprägtes Maximum bei der Energie des Endzustandes hat, kann die beobachtete Photoemissionsstruktur damit erklärt werden. In Normalenrichtung existiert jedoch bei der Ag(111)-Oberfläche kein Leitungsband, welches einen solchen Verlauf zeigt. Das Λ_1 -Band besitzt ein Minimum unterhalb des Vakuumniveaus bei etwa 3.85 eV (L_1 -Punkt) und kommt deshalb als Endzustand nicht in Frage;

2.) das Photoemissionssignal resultiert aus einem "pooling-Prozeß" der Elektronen im Bildladungszustand $n = 1$.

Wenn die Lebensdauer der Elektronen im Bildladungszustand groß ist und der erste Anregungsprozeß bei der Zweiphotonenanregung sehr effektiv ist, erreicht man eine große Besetzungsdichte im Bildladungszustand. Unter diesen Voraussetzungen ist eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung der Elektronen im Bildladungszustand wahrscheinlich. In Abb.III.1.2. (rechts, (C)) ist ein möglicher "pooling Prozeß" eingezeichnet. Der Stoß zweier Elektronen führt dazu, daß ein Elektron in unbesetzte Zustände nahe E_F relaxiert und das andere Elektron um den gleichen Energiebetrag zu höherer Energie angeregt wird. Die Energie des Endzustandes des angeregten Elektrons ist unabhängig von der Photonenenergie, da nur die

energetische Position des Bildladungszustandes und die Energie des relaxierten Elektrons in die Energiebilanz eingehen.

Ein Elektron aus dem Bildladungszustand kann nur in einen tieferliegenden unbesetzten Zustand relaxieren. Da der Überlaap der Wellenfunktion des Bildladungszustandes mit der Wellenfunktion des Oberflächenzustandes größer ist als mit Volumenwellenfunktionen, ist der Übergang in unbesetzte Zustände des Oberflächenzustandes wahrscheinlicher. Bei $T = 0$ K ist der Oberflächenzustand bis zur Fermienergie vollständig besetzt. Da die Bindungsenergie des Oberflächenzustandes bei $k_{||} = 0$ nur 40 meV beträgt, ist bei Raumtemperatur ein Teil der Zustände unterhalb der Fermienergie unbesetzt (bei $T = 300$ K ist $k_B T \approx 25$ meV $\Rightarrow$ bei $k_{||} = 0$ sind etwa 18% der Zustände unbesetzt). Es ist deshalb Relaxation auch in unbesetzte (thermisch entleerte) Zustände unterhalb E_F möglich. Bei $k_{||} = 0$ ergibt sich für die kinetische Energie E_{kin} des emittierten Elektrons (s. Abb. III.1.2.):

$$(IV.2.1) \quad E_{kin} = (E_B^{n=1} - E_B^{ss}) - (E_{vac} - E_B^{n=1}) \quad ; \quad k_{||} = 0$$

$$E_{kin} = (3.79 - (-0.04)) - (4.56 - 3.79) \text{ eV} = 3.06 \text{ eV}$$

mit $E_B^{n=1}$ = Bindungsenergie des Bildladungszustandes bei $k_{||} = 0$; $E_F = 0$.

E_B^{ss} = Bindungsenergie des Oberflächenzustandes bei $k_{||} = 0$; $E_F = 0$.

Dieser Wert stimmt sehr gut mit der gemessenen Energie von $3.09 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$ überein. (Die energetische Lage des "pooling peaks" war wegen der geringen Intensität des Signals und der relativ großen energetischen Halbwertsbreite von etwa 150 meV nicht genauer festzulegen).

Da an der Cu(111)-Oberfläche kein "pooling-peak" beobachtet wurde (s./60/), wird im folgenden der Vergleich zwischen Ag(111) und Cu(111) durchgeführt. Abb. IV.2.13. zeigt den Intensitätsverlauf des peak Maximums als Funktion des Emissionswinkels. Das Maximum tritt bei dem $k_{||}$ -Wert auf, bei dem der Oberflächenzustand das Fermi-niveau kreuzt.

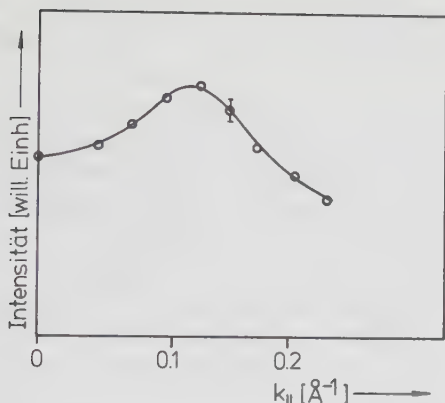


Abb. IV.2.13.: Intensität des PE-Signals aus dem "pooling-Prozeß" als Funktion von $k_{||}$. ($h\nu = 4.30$ eV).

In Abb. IV.2.14. ist eine Anzahl möglicher Übergänge für Ag(111) (a) (① - ⑤) und Cu(111) (b) (⑥ - ⑨) eingezeichnet. Die Zustandsdichte unbesetzter Zustände hat in der Nähe der Fermienergie bei $k_{||} = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ ein Maximum. Da die Besetzungsdichte des $n = 1$ Bildpotentialzustandes bei $k_{||} = 0$ maximal ist (s. Abb. IV.2.17.), sind die mit ② in Abb. IV.2.14. bezeichneten Übergänge am wahrscheinlichsten. Dies äußert sich im Maximum der Intensität des "pooling peaks" bei $k_{||} = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Die Energiedifferenz zum Übergang bei $k_{||} = 0$ von 40 meV ist bei der schwachen Photoemissionsstruktur nicht auflösbar.

Bei größeren $k_{||}$ -Werten (④ + ⑤ in Abb. IV.2.14.) ist zum einen die Anzahl von Zuständen pro Flächenelement im k -Raum beider Niveaus (Bildladungszustand und Oberflächenzustand) geringer, als bei kleineren $k_{||}$ -Werten, zum anderen führen die mit ④ und ⑤ bezeichneten "pooling"-Prozesse zu einer energetischen Verbreiterung des Photoemissionssignals. Beides hat eine Abnahme der peak-Amplitude zur Folge.

In Abb. IV.2.14.(b) ist der Oberflächen- und Bildladungszustand von Cu(111) maßstabgleich eingezeichnet. Da die Bindungsenergie des Oberflächenzustandes von Cu(111) (410 meV, /16/, /17/) viel größer ist, als die von Ag(111), ist die thermische Entleerung bei $k_{||} = 0$ sehr viel geringer (ungefähr

10^{-5} bei Raumtemperatur). Damit sind "Pooling-Prozesse" nur bei größerem $k_{||}$ (⑥ - ⑨ in Abb. IV.2.14.(b)) möglich und wegen der geringeren Anzahl von Zuständen weniger wahrscheinlich. Außerdem ist die Energiebreite des "pooling peaks" bei festem $k_{||}$ deutlich größer, als bei Ag(111) (vergl. ① + ③ sowie ⑥ + ⑦ in Abb. IV.2.14.). Dies ist die Erklärung dafür, daß bei Cu(111) kein "pooling-Prozeß" gesehen wurde.

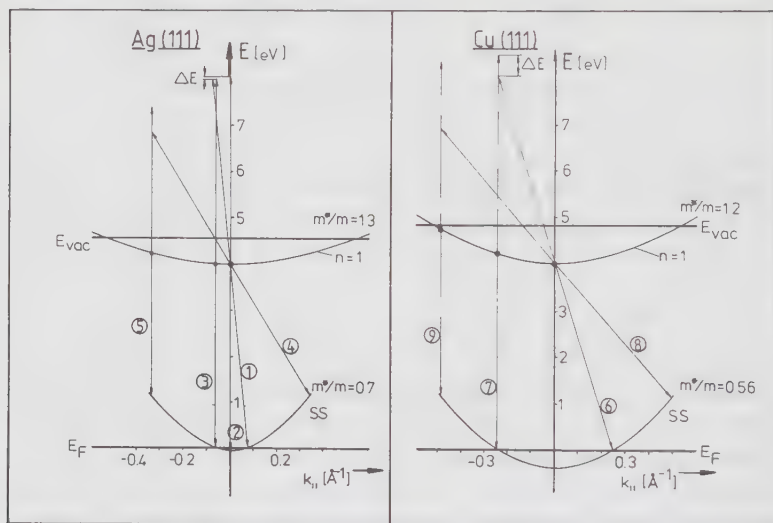


Abb. IV.2.14.: Diagramm der möglichen "pooling-Übergänge" bei Ag(111) und Cu (111). ΔE ist die energetische Verbreiterung der stärksten Übergänge.

Die Intensität des "pooling peaks" ist im gesamten beobachteten Photonen-Energiebereich (4.0 - 4.7 eV) konstant (s. Abb. IV.2.9.). Innerhalb dieses Energiebereichs ist auch die Intensität des Zweiphotonen-Signals aus dem $n = 1$ Bildladungszustand (das Ausgangsniveau für den "pooling-Prozeß") unabhängig von der Photonenenergie (s. Abb. IV.2.9.). Unterhalb von 4.0 eV konnte der "pooling peak" energetisch nicht mehr von dem Photoemissionssignal des direkten Zweiphotonen-Prozesses aus dem Bildpotential getrennt werden.

Das Auftreten eines "pooling-peaks" zeigt, daß eine sehr effektive Besetzung des Bildpotentialzustandes möglich ist.

Prinzipiell erwartet man bei der 2PPE genauso wie bei der 1PPE eine Elektron-Loch-Wechselwirkung zwischen dem Elektron im angeregten Zustand und dem zurückgelassenen Loch. Bei der inversen PE tritt dieser Effekt nicht auf. Die mit 2PPE bestimmte Bindungsenergie der Bildladungszustände ist unabhängig davon ob die Anregung resonant- oder nichtresonant erfolgt (s. Tabelle IV.2.1.). In /60/ wird gezeigt, daß die mit 2PPE bestimmte Bindungsenergie des besetzten Oberflächenzustandes der Cu(111)-Oberfläche im Rahmen der Meßgenauigkeit (± 30 meV) mit Messungen der 1PPE übereinstimmt. Dies zeigt, daß eine evtl. vorhandene Elektron-Loch-Wechselwirkung bei 2PPE nicht stärker als bei 1PPE und unabhängig vom Anregungsmechanismus ist. Ob sich die mit 2PPE bestimmte Bindungsenergie der Bildladungszustände systematisch von der mit inverser PE bestimmten unterscheidet, kann aufgrund der geringen Energieauflösung der inversen PE nicht festgestellt werden.

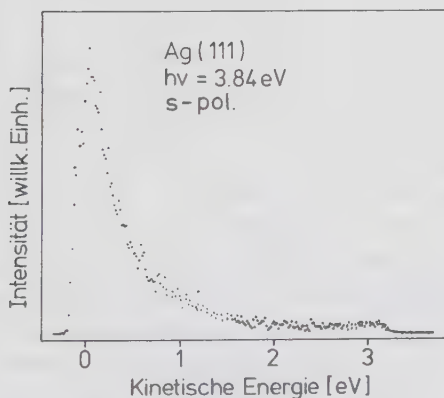


Abb. IV.2.15.: EDC bei Anregung mit der Resonanz-Photonenenergie des $n = 1$ Bildladungszustandes bei Ag(111) (Normalenemission) in s-Polarisation (vergl. Abb. IV.2.5.).

In Abb. IV.2.15. ist eine Energieverteilungskurve bei $h\nu = 3.84$ eV bei Anregung mit s-polarisiertem Licht dargestellt. Die EDC zeigt außer der Emission bei 0 eV keinerlei Strukturen, d.h., alle Prozesse sind nur mit p-Polarisation anregbar (nichtverschwindende Komponente des A-Vektors senkrecht zur Kristalloberfläche). Dies ist in Übereinstimmung mit den Dipolauswahlregeln /30/, wonach Übergänge von Λ_1 in Λ_1 -Zustände nur mit p-polarisiertem Licht möglich sind.

IV.2.2. Bestimmung der effektiven Masse der Elektronen im Bildladungszustand

Bei Kenntnis des Bandverlaufs als Funktion des k-Vektors ($E(k_{||})$) kann man die effektive Masse der Elektronen m^* bestimmen. Da $k_{||}$ eine Erhaltungsgröße ist, läßt sich mit /64/

$$(IV.2.2.) \quad k_{||} = (2 \cdot m^* / \hbar^2 \cdot E_{kin})^{1/2} \cdot \sin \theta$$

durch Messung der kinetischen Energie der Elektronen als Funktion des Winkels θ zwischen Kristallnormale und detektierter Richtung m^* direkt bestimmen.

Prinzipiell ist es möglich, die Messung der Dispersion bei jeder Photonenenergie durchzuführen, bei der die Dispersionsparabel des Bildladungszustandes besetzt werden kann. Bei der Anregung aus dem besetzten Oberflächenzustand von Ag(111) ergibt sich jedoch folgende Einschränkung: Erfolgt die Anregung resonant, d.h., in einem direkten Übergang aus dem Oberflächenzustand in den Bildladungszustand, dann wird die Dispersion der Elektronen im Endzustand noch mit der Dispersion des Anfangszustandes überlagert. Die tatsächliche Dispersion des Zwischenzustandes ließe sich nur bei Kenntnis der Dispersion des Oberflächenzustandes durch Abstimmen auf die jeweilige Resonanzphotonenenergie $h\nu_{res}$ indirekt bestimmen (m^*/m ist für den Bildladungszustand und den Oberflächenzustand nicht gleich, s. Abb.IV.2.14.(a)). Dieses Problem tritt nicht auf, wenn die Dispersion des Bildladungszustandes bei indirekter Anregung über Volumenzustände gemessen wird. Das Elektron im Bildladungszustand hat durch den

Relaxationsprozeß die Information über den Anfangszustand verloren. Deshalb kann sofort mit Hilfe der Formel IV.2.2. die effektive Masse ermittelt werden. Nachteilig ist die geringere Intensität des Photoemissionssignals bei indirekter Anregung.

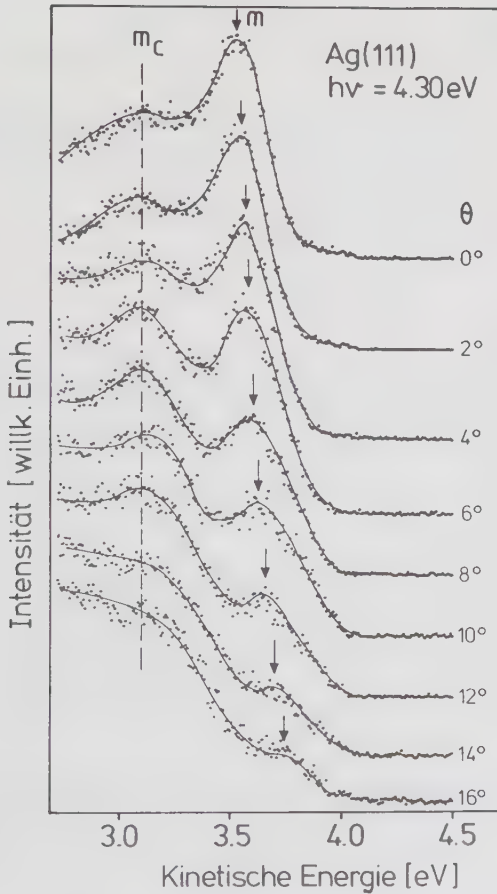


Abb. IV.2.16.: Energieverteilung des 2PPE-Signals der Ag(111)-Oberfläche bei Anregung mit $h\nu = 4.30$ eV bei Variation des Emissionswinkels in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung der Oberflächenbrillouinzone.

In Abb.IV.2.16. sind die EDC's als Funktion des Emissionswinkels aufgetragen. Während beim "pooling-peak" keine Dispersion feststellbar ist, ist die Verschiebung des peak-Maximums des $n = 1$ Bildladungszustandes deutlich zu sehen. In Abb. IV.2.17. ist die kinetische Energie der Emission aus dem $n = 1$ Zustand gegen $k_{||}$ aufgetragen. Die durchgezogene Kurve ist eine "least squares fit" Parabel der Meßwerte. Aufgrund des kleineren Signal- zu Untergrund-Verhältnisses sind die Fehlerbalken für diese Messung relativ groß. Die effektive Masse der Elektronen im $n = 1$ Bildladungszustand von Ag(111) ermittelt sich zu: $m^*/m = 1.30 \pm 0.15$.

Die Intensität der Emission aus dem Bildladungszustand nimmt mit zunehmendem $k_{||}$ ab (s.Abb.IV.2.17.). Dies kann als Zustandsdichteeffekt oder als Folge von Relaxationsprozessen zu $k_{||} = 0$ verstanden werden.

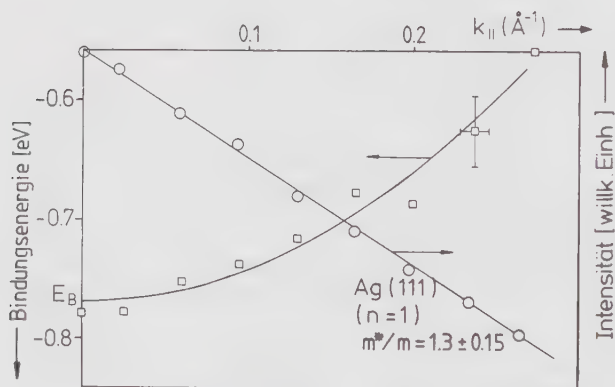


Abb.IV.2.17.: Dispersion und Intensität der Emission aus dem $n = 1$ Bildladungszustand an der Ag(111)-Oberfläche bei Anregung mit $h\nu = 4.30$ eV, p-pol..

IV.2.3. Bestimmung der Bindungsenergie der Bildladungszustände

Mit den dargestellten Energieverteilungsmessungen an Ag (111) ist es möglich, die Bindungsenergie der Bildpotentialzustände mittels dreier Methoden zu bestimmen:

- 1.) aus der **kinetischen Energie** des Photoemissionssignals aus dem Bildladungszustand:

$$(IV.2.3.) \quad E_B = h\nu - E_{kin}$$

E_B kann aus der Ausgleichsgeraden durch die Meßpunkte bei Variation von $h\nu$ ermittelt werden;

- 2.) aus der **Resonanzenergie** $h\nu_{res}$:

$$(IV.2.4.) \quad E_B = \phi - h\nu_{res} + E_B^{SS}$$

mit ϕ = Austrittsarbeit von Ag(111)

E_B^{SS} = Bindungsenergie des besetzten Oberflächenzustandes relativ zum Fermi-niveau;

- 3.) aus der kinetischen Energie des "pooling-peaks" (Formel IV.2.1.):

$$(IV.2.5.) \quad E_B = (E_{kin} + E_B^{SS} + E_{vac})/2$$

In Tabelle IV.2.1. sind die Ergebnisse der Messungen an Ag(111) zusammengestellt.

TABELLE IV.2.1.: Bindungsenergie der Bildladungszustände $n=1$ und $n=2$ mit drei verschiedenen Methoden bestimmt.

Methode: (1)Kin. Energie (2)Resonanz (3)"pooling"-Energie

$E_B^{n=1}$	0.77 ± 0.03	0.77 ± 0.03	0.76 ± 0.1
$E_B^{n=2}$	0.23 ± 0.03	0.23 ± 0.03	---
$E_B^{n=3}$	0.10 ± 0.03	---	---

IV.2.4. Variation der Lichtintensität

Bei reiner Zweiphotonenanregung wächst das Photoemissionssignal quadratisch mit der Lichtintensität, solange die Anzahl angeregter Zustände viel kleiner ist, als die Gesamtzahl vorhandener Zustände (kein "Ausbleichen"). Die quadratische Abhängigkeit konnte bei den hier vorgestellten Messungen verifiziert werden, solange die Lichtintensität hinreichend klein war ($< 1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$, abhängig von der Photoemissionsausbeute). Die Abweichungen bei höheren Intensitäten werden als Raumladungseinflüsse interpretiert. Eine detaillierte Diskussion vom Einfluß von Raumladungen auf die Energieverteilung von Photoelektronen findet sich in /7/. Die hier dargestellten Energieverteilungsmessungen wurden bei Lichtintensitäten gemessen, bei denen noch keine Raumladungen beobachtbar waren.

Eine signifikante Erwärmung der Probe durch den Laserbeschuß konnte nicht beobachtet werden.

V. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE AN DER Ag(100)-OBERFLÄCHE

V.1. Einphotonen-Photoemissionsmessungen an Ag(100)

Die Austrittsarbeit von Ag(100) wurde wie bei der (111)-Oberfläche mit Einphotonen-Photoemission bei Anregung mit $h\nu = 11.83$ eV (11.62 eV) bestimmt. Abb.V.1.a,b zeigt einen hoch- und niederenergetischen Ausschnitt aus der Einphotonen-Energieverteilung. Die Pass-Energie des Analysators betrug bei der Messung 1.25 eV.

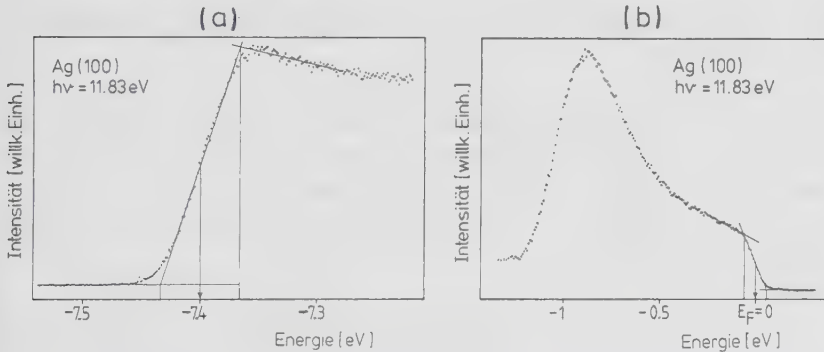


Abb.V.1.: a) "0 eV-Kante" der EDC von Ag(100) in Normalen-emission bei Anregung mit der Ar-Resonanzlampe ($h\nu = 11.83$ eV); $E_a = 1.25$ eV.
b) Energieverteilung in der Nähe der Fermikante bei Anregung mit $h\nu = 11.83$ eV (die Emission aufgrund der zweiten Linie der Ar-Lampe ist bereits numerisch subtrahiert).

Bei der Ag(100)-Oberfläche ist die Fermienergie bei Anregung mit $h\nu = 11.83$ eV sehr gut bestimmbar, da eine resonante einphotonige Anregung von Zuständen an der Fermienergie des 5s-Bandes in das Δ_1 -Leitungsband möglich ist /34/. Infolge dieser resonanten Anregung ist das Photoemissionsignal an der Fermikante trotz der geringen Zustandsdichte sehr groß (s.Abb.V.1.b). Das durch die zweite Linie der Ar-Resonanzlampe ($h\nu = 11.62$ eV) erzeugte Photoemissionssignal wurde numerisch von dem Spektrum subtrahiert.

Die Austrittsarbeitsinhomogenität ist kleiner als 40 meV. Der Nullpunkt des Spektrums wurde in die halbe Höhe der Anstiegsflanke gelegt (vergl. Kap.II.4.4.). In gleicher Weise erfolgte die Bestimmung der Fermienergie an der hochenergetischen Abschneidekante des Spektrums unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses auf die Fermikante. Die aus der Differenz der hoch- und niederenergetischen Abschneidekante berechnete Austrittsarbeit von Ag(100) betrug $4.43 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$, was in Übereinstimmung mit früheren Messungen ist /32/.

V.2. Energieverteilungsmessung der Zweiphotonen-Photoemission an Ag(100)

Die Anregungsmechanismen bei der (100)-Oberfläche von Ag wurden bereits in Kap. III.1.2. diskutiert. Man erwartet an der (100)-Oberfläche eine deutlich geringere Photoemissions-Wahrscheinlichkeit bei der Zweiphotonenanregung als an der Ag(111)-Oberfläche.

Abb.V.2.1. zeigt ein Energieverteilungsspektrum bei $h\nu = 4.10 \text{ eV}$, d.h., 0.33 eV unterhalb der Austrittsarbeit. Neben der Emission bei 0 eV sind zwei Strukturen im Spektrum vorhanden. Der peak "1" kann einem festen Zwischenzustand bei 1.7 eV oberhalb E_F zugeordnet werden (Verschiebung der kinetischen Energie mit $h\nu$ bei Variation der Photonenenergie). Die energetische Lage des peaks (relativ zum Fermi-niveau) ist die gleiche, wie bei dem "1"-peak an der Ag(111)-Oberfläche. Dies läßt vermuten, daß die Emission aus dem gleichen Zwischenzustand stammt. Der X_4' -Sattelpunkt des 5s Leitungsbandes kommt als Zwischenzustand nicht in Frage, da er die Emission an der Ag(111)-Oberfläche nicht erklären könnte (an der (111)-Oberfläche existiert eine Bandlücke zwischen -0.31 eV und 3.85 eV (s. Abb.III.1.2.)). Ein Oberflächenzustand ist von inversen Photoemissionsmessungen bei diesen Oberflächen nicht bekannt. Dagegen ist bei der Ag (110)-Oberfläche ein Oberflächenzustand bei etwa 1.6 bis 2.5 eV oberhalb E_F mittels inverser Photoemission gemessen worden /35/, /36/, /37/. Silber ist dafür bekannt, daß sich an seiner Oberfläche Facetten anderer Kristallorientierung ausbilden /77/. Diese

Tatsachen geben Anlaß zu der Interpretation des "1"-peaks als Emission aus dem unbesetzten Oberflächenzustand von (110) Facetten. Diese Deutung wird durch Messungen an Cu(111) und Cu(100) /60/ unterstützt, wo dieser Zustand nicht beobachtet werden konnte; Cu hat in der Tat eine geringere Oberflächenrauigkeit als Ag. Die Cu-Messungen schließen insbesondere die Interpretation des "1"-peaks als Bildladungszustand aus: Die im folgenden vorgestellten Ergebnisse für die Bildpotentialzustände und deren fast identischen Bindungsenergien bei Cu und Ag sowie die gute Übereinstimmung mit Rechnungen (s. Kap. VI.) lassen eine Interpretation des "1"-Zustandes als niedrigsten Bildladungszustand ($n = 1$) nicht zu.

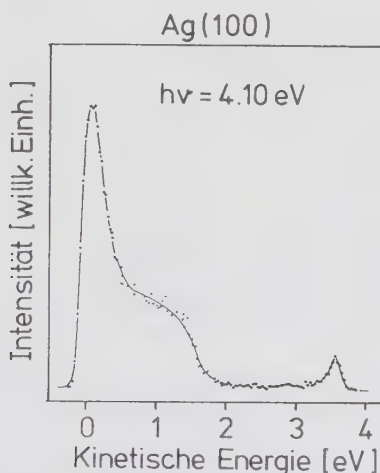


Abb.V.2.1.: 2PPE EDC der Ag(100)-Oberfläche bei Anregung mit 4.10 eV Photonenenergie in Normalenemission. $E_a = 4$ eV, p-pol..

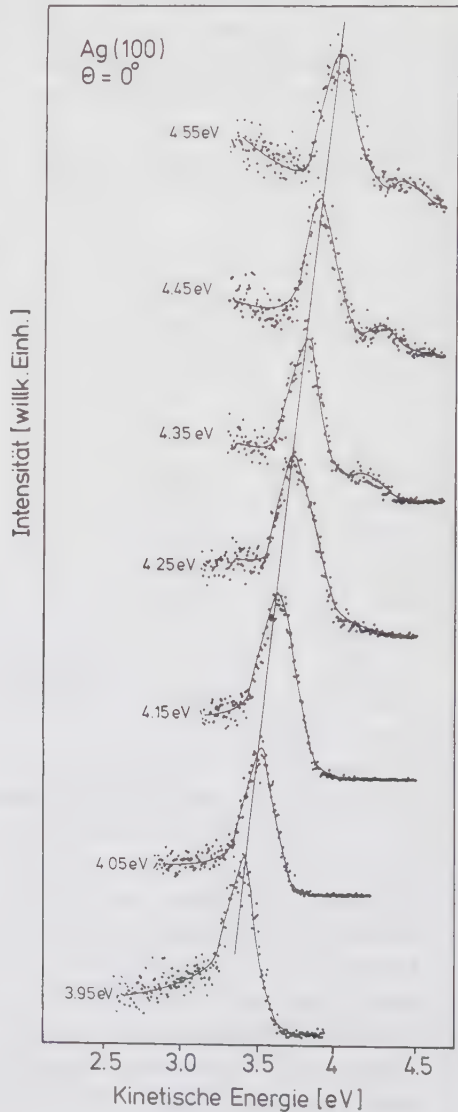
Oberhalb von 3.90 eV Photonenenergie erscheint eine Photoemissionsstruktur, welche sich bei Vergrößerung von $h\nu$ linear mit der Steigung $lh\nu$ in ihrer kinetischen Energie verschiebt (s.Abb.V.2.4.). Abb.V.2.2. zeigt eine Spektrenserie bei Erhöhung der Photonenenergie bis 4.55 eV. Neben der linear mit $lh\nu$ anwachsenden kinetischen Energie kann man den Spektren noch folgende Information entnehmen:

- i.) die Intensität der peaks bleibt im gesamten beobachteten Energiebereich nahezu konstant;
- ii.) oberhalb von $h\nu = 4.27$ eV erscheint eine zweite, um den Faktor 8 schwächere Struktur (s. Abb. V.2.3.), welche eine um 370 meV höhere kinetische Energie hat und ebenfalls aus ihrer $h\nu$ -Abhängigkeit als Emission aus einem festen Zwischenzustand identifiziert wird.

Abb.V.2.2.:

Verschiebung der Emission aus dem $n = 1$ Bildladungszustand der Ag(100)-Oberfläche bei Variation der Photonenenergie.

$\theta = 0^\circ$, $E_a = 4$ eV, p-pol..



Die Bindungsenergie (rel. zu E_{vac}) der peaks "m" ($n = 1$) und "n" ($n = 2$) kann durch Ausgleichsrechnung aus der $h\nu$ -Abhängigkeit der kinetischen Energie zu $0.53 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$ bzw. $0.16 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$ bestimmt werden (vergl. Abb.V.2.4.). Unterhalb der mit $h\nu_{\text{min}}$ bezeichneten Photonenenergie war außer dem "l"-peak keine Emission beobachtbar.

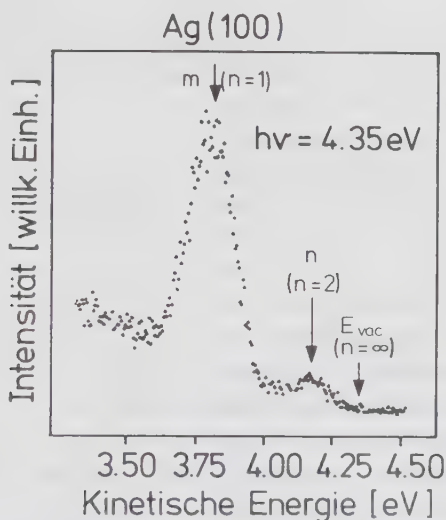


Abb.V.2.3.: Energieverteilung des PE-Signals aus dem $n = 1$ und $n = 2$ Bildladungszustand der Ag(100)-Oberfläche in Normalenemission bei Anregung mit $h\nu = 4.35 \text{ eV}$, $E_a = 4 \text{ eV}$, p-pol..

Die Photoemissionsstrukturen lassen sich mit den in Kapitel III.1.2. dargestellten Anregungsmechanismen verstehen: Die untersten Bildpotentialzustände von Ag(100) können von unbesetzten Volumenzuständen ($E_i \leq E_F$) im ersten Anregungsschritt besetzt werden. Dazu ist eine minimale Photonenenergie von

(V.2.1.)
$$h\nu_{\text{min}} = \Phi - E_B^n$$

notwendig,

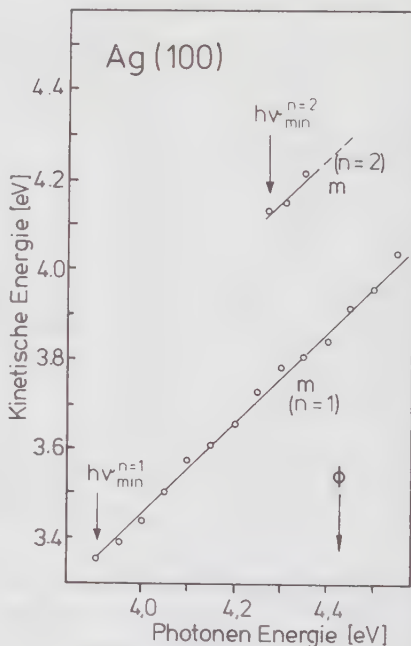
mit ϕ = Austrittsarbeit von Ag(100)

E_B^n = Bindungsenergie den n-ten Bildpotentialzustandes
relativ zum Vakuumniveau

($h\nu_{\min} = 3.90$ eV für $n = 1$, $h\nu_{\min} = 4.27$ eV für $n = 2$).

Abb.V.2.4.:

Variation der kinetischen Energie der PE aus dem $n = 1$ und $n = 2$ Bildladungszustand an der Ag(100)-Oberfläche als Funktion der Photonenenergie. Die eingezeichneten Geraden sind Ausgleichsgeraden durch die Meßpunkte. $h\nu_{\min}$ kennzeichnet die minimal notwendige Energie zur Besetzung der Bildladungszustände aus Volumenzuständen nahe E_F . ϕ kennzeichnet die Austrittsarbeit der Ag(100)-Oberfläche.



Die Breite der Photoemissionsstrukturen aus den Bildladungszuständen war durch die Analysatorauflösung bestimmt ($\Delta E(\text{FWHM}) \approx 120$ meV). Wegen der geringen Intensität der Zweiphotonen-Photoemission an der (100)-Oberfläche war die Messung mit höherer Analysatorauflösung im Rahmen angemessener Meßzeiten (< 1 h) nicht möglich.

In s-Polarisation konnte in Übereinstimmung mit den Dipolauswahlregeln für den Übergang $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$ kein Photoemissionssignal beobachtet werden.

V.3. Bestimmung der effektiven Masse der Elektronen im Bildladungszustand

Die effektive Masse der Elektronen im Bildladungszustand konnte wie bei der Ag(111)-Oberfläche durch Messung der Bindungsenergie E_B^n in Abhängigkeit vom Emissionswinkel auch bei der Ag(100)-Oberfläche gemessen werden. Da die Anregung der Bildladungszustände bei der (111)-Oberfläche von einem Kontinuum von Anfangszuständen erfolgt, treten die bei der (111)-Oberfläche diskutierten Einschränkungen bei der Bestimmung der effektiven Masse des Zwischenzustandes hier nicht auf. Die Dispersion der Elektronen im Bildladungszustand kann deshalb bei jeder Photonenenergie gemessen werden, bei der die Besetzung der Bildladungszustände möglich ist:

$$(V.3.1.) \quad h\nu_{\min} \geq \phi - E_B(k_{\parallel})$$

Bei den hier dargestellten Messungen wurde die Photonenenergie so groß gewählt, daß die Bildpotentialzustände bis zum Vakuumniveau ($k_{\parallel} = 0.37 \text{ \AA}^{-1}$) besetzt werden konnten. Abb. V.3.1. zeigt eine Meßreihe von Dispersionsmessungen bei $h\nu = 4.36 \text{ eV}$ und einer Analysatorauflösung von 120 meV . Man erkennt deutlich die Dispersion des $n = 1$ Zustandes; der $n = 2$ Zustand ist zu schwach, um die Dispersion bestimmen zu können. Außerdem ist es bei Einstrahlung von $h\nu < \phi$ nicht möglich die Parabel der Bildladungszustände oberhalb E_{vac} zu besetzen. Die Intensität des Photemissionssignals aus dem Bildladungszustand bleibt auch bei $k_{\parallel} > 0$ nahezu konstant.

In Abb.V.3.2. ist die Dispersion des Bildladungszustandes gegen $k_{\parallel}$ aufgetragen. Die effektive Masse des Ag (100) $n = 1$ Bildladungszustandes ergibt sich aus den Messungen zu: $m^*/m = 1.15 \pm 0.1$. Der Meßfehler setzt sich etwa zu gleichen Teilen aus dem Fehler der Energiebestimmung ($\pm 20 \text{ meV}$) und dem Fehler der Winkelbestimmung ($\pm 0.5^\circ$) zusammen.

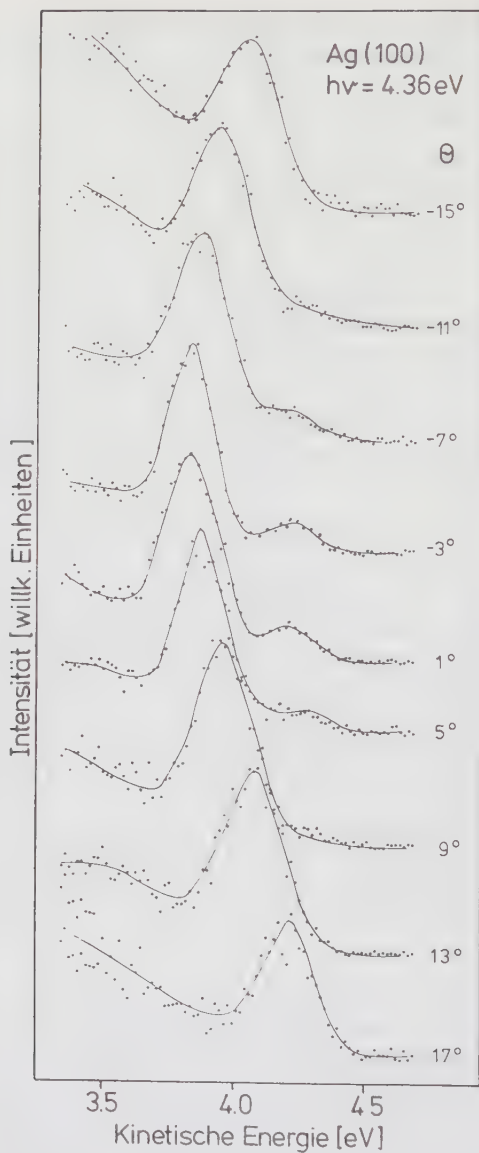


Abb.V.3.1.:

Energieverteilungsmessung der 2PPE aus den $n = 1$ und $n = 2$ Bildpotentialzuständen an der Ag(100)-Oberfläche als Funktion des Emissionswinkels in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Richtung der Oberflächenbrillouinzone.

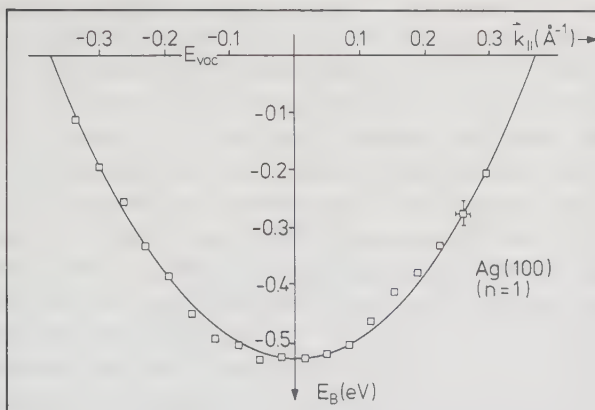


Abb.V.3.2.: Dispersion des $n = 1$ Bildpotentialzustandes der Ag(100)-Oberfläche gegen $k_{||}$ aufgetragen.

V.4. Vergleich der Photoemissionsintensitäten aus den Bildladungszuständen von Ag(111) und Ag(100)

Bei der Ag(111)-Oberfläche ergibt sich aus Abb.IV.2.5. und Abb.IV.2.12. ($h\nu = 4.40$ eV) ein Intensitätsverhältnis für die Emission aus dem $n = 1$ und $n = 2$ Bildladungszustand von 40:1 bei resonanter Anregung. An der Ag(100)-Oberfläche beträgt das Verhältnis etwa 8:1 (s. Abb.V.2.3.). Es stellt sich die Frage, wie sich diese unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse verstehen lassen.

Die beiden Flächen unterscheiden sich besonders im ersten Anregungsschritt. Während bei der Ag(111)-Oberfläche die Anregung resonant von dem besetzten Oberflächenzustand erfolgt, geschieht die Anregung bei der (100)-Oberfläche von einem Kontinuum von Anfangszuständen. Der indirekte Prozeß über energetisch höher liegende Volumenzustände bei $k_{||} \neq 0$ kann bei der (100)-Oberfläche nicht ausgeschlossen werden, obwohl die Streuung in die Bildladungszustände wegen des notwendigen großen Δk -Übertrages bei kleinem ΔE -Übertrag

unwahrscheinlich ist. Das unterschiedliche Intensitätsverhältnis ($I_{n=1}/I_{n=2}$) an den beiden Oberflächen läßt sich jedoch **nicht** mit den unterschiedlichen Anregungsmechanismen erklären.

Ein weiterer Unterschied zwischen der (111)- und der (100)-Oberfläche besteht in der energetischen Lage des Vakuumniveaus relativ zur Bandlücke (s. Abb.III.1.2. und Abb. III.1.3.). Während bei der (100)-Oberfläche das Vakuumniveau und damit sämtliche Bildpotentialzustände etwa in der Mitte der Bandlücke liegen, befindet sich bei der Ag(111)-Oberfläche nur der $n = 1$ Zustand in der Bandlücke. Infolge der energetischen Entartung der höheren Bildladungszustände ($n \geq 2$) mit Volumenzuständen können diese Bildpotentialzustände gedämpft werden. Straub und Himpel /20/ haben mit inverser Photoemission die $n = 1$ Bildladungszustände von Cu(111), Cu(110) und Cu(100) gemessen. Bei Cu(110) überlappen alle Bildladungszustände bei $k_{\parallel} = 0$ energetisch mit Volumenzuständen. Die Intensität der Emission aus dem $n = 1$ Zustand an der (110)-Oberfläche (s. Abb.7 in Ref.20) ist etwa um den Faktor 4 bis 5 schwächer als an der (111)- und (100)-Oberfläche. Dies entspricht genau dem Unterschied zwischen dem Intensitätsverhältnis bei Ag(111) und Ag(100) der beiden niedrigsten beobachteten Bildladungszustände, wie sie in dieser Arbeit gemessen wurden.

VI. DISKUSSION

Abb. VI.1.1. zeigt eine Übersicht aller bisherigen Messungen der Bindungsenergie von Bildladungszuständen an den (111)-Oberflächen von Cu, Ag und Ni sowie der (100)-Oberflächen von Cu und Ag. Offene Kreise sind Messungen, welche mit inverser Photoemission durchgeführt wurden, geschlossene Kreise sind 2PPE-Daten aus dieser Arbeit und aus /60/. Neben den Messungen sind noch die Bindungsenergien eingezeichnet, welche sich aus Formel VI.1.1. für $n = 1, 2$ und 3 ergeben. Unter der Annahme, daß die mit 2PPE beobachteten Bildladungszustände den niedrigsten Zuständen der Rydbergserie ($n = 1, 2$ und 3) entsprechen, folgt:

- 1.) die Bindungsenergie der Bildladungszustände der (111)-Oberfläche von Ag, Cu und Ni weichen nur sehr wenig ($< 9\%$) von dem Rydbergwert ab;
- 2.) bei den (100)-Oberflächen von Ag und Cu zeigen die Messungen deutliche Abweichungen von dem einfachen Wasserstoffmodell (Abweichungen für $n = 1$ ($n = 2$) etwa -40% (-25%) des Rydbergwertes).

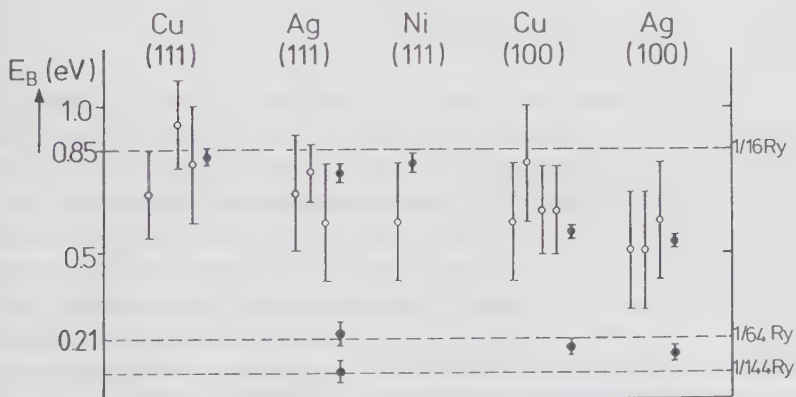


Abb. VI.1.1.: Bindungsenergie der Bildladungszustände an den (111)-Oberflächen von Cu, Ag und Ni sowie den (100)-Oberflächen von Cu und Ag. Offene Kreise: Messungen mit inverser Photoemission; geschlossene Kreise: Messungen mit 2PPE aus dieser Arbeit und aus /60/.

VI.1. Das Wasserstoffmodell

In Kap.III. wurde das stark vereinfachte Wasserstoff-ähnliche Modell von Cole und Cohen /19/ vorgestellt. Anwendung dieses Modells auf Metalloberflächen liefert Rydberg-ähnliche Bindungsenergien für die Bildladungszustände (vergl. Kap.III.):

$$(VI.1.1.) \quad E_B^n(k_{||} = 0) = -1 \text{ Rydberg} / (16 \cdot n^2) \quad ; \quad n \geq 1$$

d.h., die Bindungsenergie der Bildladungszustände ist in diesem Modell **unabhängig** von den **spezifischen Kristalleigenschaften**.

Die gute Übereinstimmung der gemessenen Bindungsenergien bei den (111)-Oberflächen mit dem einfachen Wasserstoffmodell ist sehr erstaunlich. Trotzdem darf diese Übereinstimmung nicht darüber hinwegtäuschen, daß dieses Modell unphysikalische Annahmen macht. Außerdem sind die unterschiedlichen Bindungsenergien an den verschiedenen Oberflächen mit diesem Modell nicht erklärbar.

VI.2. Das Korrugationsmodell

Das Wasserstoffmodell beinhaltet keinerlei spezifischen Kristalleigenschaften. Die in diesem Modell gemachten Näherungen sind nur für große Quantenzahlen n gut erfüllt, da die Wellenfunktion der Bildladungselektronen sich dann weit in den Außenraum erstrecken. Der Einfluß des genauen Potentialverlaufs direkt vor der Kristalloberfläche ist auf diese Zustände gering. Für kleine Quantenzahlen, insbesondere für $n = 1$, ist dagegen prinzipiell eine Abhängigkeit der Bindungsenergie des Bildladungszustandes vom genauen Potentialverlauf vor der Oberfläche zu erwarten.

Neben dem Einfluß des Potentials senkrecht zur Oberfläche (welcher in Kap. VI.4. diskutiert wird), ist auch ein Einfluß des Potentials parallel zur Oberfläche auf die niedrigsten Quantenzustände der Bildladung möglich. Garcia et al. /28/ diskutieren ein Modell für die Bildladungszustände, bei dem sie Kristalleigenschaften parallel zur Oberfläche

berücksichtigen. Garcia nimmt eine Störung der Wellenfunktion durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche in x-y-Richtung an, d.h., das Elektron im Bildladungszustand bewegt sich nicht mehr wie ein freies Elektron. Diese Abweichung drückt sich nach Garcia in einer effektiven Masse m^* des Elektrons aus, welche ungleich der freien Elektronenmasse m_e ist.

Er geht bei seinem Modell von folgendem Ansatz aus: Unter der Voraussetzung, daß die Korrugation der Oberfläche klein ist kann die Abweichung vom freien Elektronengas durch ein Matricelement des effektiven Einteilchenpotentials $V_n(1,0)$ charakterisiert werden, da gilt:

$$(VI.2.1.) \quad V_n(1,0) < \hbar^2 \cdot G^2 / m$$

mit $G = 2\pi / a_s$ = reziproke Gittervektor der Oberfläche
 a_s = Oberflächengitterkonstante.

Mit diesem Ansatz wird durch Störungsrechnung 2.Ordnung sowohl die Bindungsenergie E_B^n , als auch die effektive Masse m^* als Funktion des Korrugationsparameters $V_n(1,0)$ beschrieben. Garcia gelangt damit zu folgendem Ergebnis:

$$(VI.2.2.) \quad E_B^n(k) = \epsilon_n + E_n^{\text{corr}} + \hbar^2 k_{||}^2 / 2m_n^*$$

mit

$$\epsilon_n = 1/16 \text{ Rydberg}/n^2 = \text{Bindungsenergie im Wasserstoffmodell}$$

$$\hbar^2 k_{||}^2 / 2m_n^* = \text{kinetische Energie der Elektronen}$$

und

$$(VI.2.3.) \quad E_n^{\text{corr}} = 8 \cdot m_e |V_n|^2 / \hbar^2 \cdot G^2$$

sowie

$$(VI.2.4.) \quad m_n^* / m_e = (1 - 32 m_e^2 |V_n|^2 / \hbar^4 \cdot G^4)^{-1}$$

Aus VI.2.3. und VI.2.4. ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen effektiver Masse und Bindungsenergie:

$$(VI.2.5.) \quad E_B^n = \epsilon_n + A/a_s^2 (1 - m_e/m_n^*) - \hbar^2 k_{||}^2 / 2m_n^*$$

mit $A = \pi^2 \hbar^2 / m_e$ (korrigiert um einen Fehler-Faktor 4 gegenüber Ref. 28 /79/).

Als Bestätigung dieser starken Korrelation zwischen effektiver Masse, Bindungsenergie und Korrugation führt Garcia Messungen an Ag(100) an, welche von B.Reihl /28/ mit inverser Photoemission gemacht wurden. Die dabei gemessene effektive Masse der Bildladungselektronen von $m^*/m = 1.6 \pm 0.3$ liefert eine Korrugationsenergie E_n^{corr} (s. Formel VI.2.2 und IV.2.3.) von 1.69 eV (korrigiert um den Faktor 4 gegenüber Ref. 28). Die Autoren folgern daraus, daß der beobachtete Zustand dem $n = 2$ Quantenzustand der Rydbergserie entspricht, welcher infolge der Korrugation der Oberfläche um etwa 1.7 eV zu größerer Bindungsenergie verschoben ist: $E_B^2 = -1.9$ eV (mit dem Fehler in /28/ war $E_B^2 = -0.63$ eV, was diese Interpretation ermöglicht). Auf die Bindungsenergie des $n = 1$ Bildladungszustandes sollte der Einfluß der Korrugation wegen des geringeren Abstandes zur Oberfläche noch viel stärker sein als bei $n = 2$. Garcia et al. interpretieren deshalb das inverse Photoemissionssignal bei 0 eV als Beitrag des vom Wasserstoffwert $E_B^1 = -0.85$ eV verschobenen $n = 1$ Zustandes.

Die Theorie Garcias ist aus mehreren Gründen ungeeignet, die Bildpotentialzustände an Metalloberflächen richtig zu beschreiben:

- 1.) die berechneten Bindungsenergien weichen z.T. um mehrere eV von den experimentell ermittelten Werten ab, auch wenn der niedrigste mit 2PPE beobachtete Zustand dem $n = 2$ Quantenzustand zugeordnet würde.
- 2.) aus Formel VI.2.2. folgt, daß die Bindungsenergie von m^* abhängig sein sollte. In Abb. VI.2.1. ist dieser Zusammenhang zwischen E_B und m^* sowie die Messungen mit 2PPE dargestellt. (Bei Ni(111) und Cu(111) wurden die effektiven Massen der Lit. 35 entnommen, da sie mit 2PPE nicht gemessen werden konnten. Die Bindungsenergien von Cu und Ni sind /60/ entnommen). Aus den Messungen läßt sich **keine** Korrelation zwischen Bindungsenergie und effektiver Masse feststellen. Insbesondere sagt die

Theorie eine Vergrößerung der Bindungsenergie mit größer werdender Korrugation voraus. Die Experimente zeigen die entgegengesetzte Tendenz, mit zunehmender Korrugation nimmt die Bindungsenergie ab!

- 3.) sowohl bei Ag als auch bei Ni /43/ ist die effektive Masse des niedrigsten Bildladungszustandes an der (111)-Oberfläche größer als bei der (100)-Oberfläche. Nach der Theorie von Garcia sollte die effektive Masse an der (100)-Fläche, welche die größte Korrugation hat, auch die größte Abweichung von der freien Elektronenmasse zeigen. Experimentell wurden im Widerspruch dazu bei den (111)-Oberflächen von Ag, Cu und Ni /35/ größere effektive Massen als bei den (100)-Oberflächen gemessen.

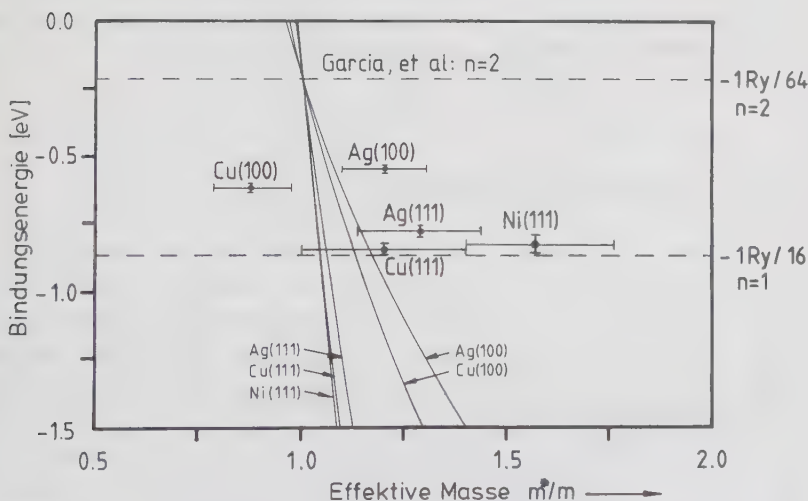


Abb.VI.2.1.: Abhängigkeit der Bindungsenergie der Bildpotentialzustände von der effektiven Masse nach dem Korrugationsmodell von Garcia et al. /28/ (durchgezogene Linien). Geschlossene Kreise sind 2PPE-Messungen aus dieser Arbeit und aus /60/. Der Wert der effektiven Masse bei Cu(111) und Ni(111) ist inversen PE-Messungen /26/ entnommen.

Straub und Himpfel /20/ sowie Pendry et al. /44/ weisen darauf hin, daß der Einfluß der Korrugation auf Zustände, welche $10 \text{ \AA}$ außerhalb des Kristalls lokalisiert sind, sehr gering sein sollte. Rechnungen von Pendry et al. /44/ sowie von Weinert et al. /50/, welche die Korrugation berücksichtigen, liefern Abweichungen von nur wenigen Prozent des Wasserstoffwertes. Ein weiteres Argument gegen die Korrugationstheorie ist die vergleichsweise geringe Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Kristallorientierung (etwa 200 meV bei Ag und Cu). Wenn das Korrugationspotential den $n = 2$ Zustand mehrere Elektronenvolt nach unten zieht, sollten stärkere kristallographische Effekte beobachtet werden /20/.

Zusammenfassend kann zu der Korrugationstheorie von Garcia gesagt werden, daß sie den Einfluß der Oberflächenkorrugation drastisch überschätzt und infolge dessen, sowohl zu falschen Zahlenwerten für die Bindungsenergie der Bildladungszustände, als auch zu falschen Tendenzen als Funktion der Korrugation gelangt.

VI.3. Das Phasenanalysenmodell

Pendry und Gurman /45/ beschreiben die Bildpotentialzustände mit einem Vielfachreflexionsmodell, welches von Smith /39/ mit der Theorie fast freier Elektronen (NFE Theorie) kombiniert und auf Metalloberflächen übertragen wurde. Dieses Modell wird im folgenden vorgestellt und mit den Zweiphotonenmessungen verglichen.

Die wesentlichen Ansätze des Modells sind in Abb.VI.3.1. skizziert. Das Elektron im Bildladungszustand wird beschrieben als die Vielfachreflexion einer freien Elektronenwelle zwischen dem Kristallpotential (C), an dem es Bragg-reflektiert wird und einem (modifizierten) Bildladungspotential (B). Bei der Reflexion der Welle am Kristallpotential wird der Anteil $r_C \cdot \exp(i\phi_C)$ reflektiert, wobei r_C der Reflexionskoeffizient und ϕ_C der Phasensprung bei Reflexion am Kristallpotential ist. Der reflektierte Anteil am Bildpotential beträgt: $r_B \exp(i\phi_B)$, mit r_B = Reflexionskoeffizient und ϕ_B = Phasensprung bei Reflexion am Bildpotential.

Die Gesamtamplitude der Elektronenwelle nach unendlicher Anzahl von Reflexionen ergibt sich dann zu /22/:

$$(VI.3.1.) \quad (1 - r_B \cdot r_C \cdot \exp(i(\phi_B + \phi_C)))^{-1}$$

Gebundene Zustände treten bei Polstellen dieser Funktion auf:

$$(VI.3.2.) \quad \phi_C + \phi_B = 2 \cdot \pi \cdot n \quad ; \quad n \in N_0$$

und

$$(VI.3.3.) \quad r_C \cdot r_B = 1$$

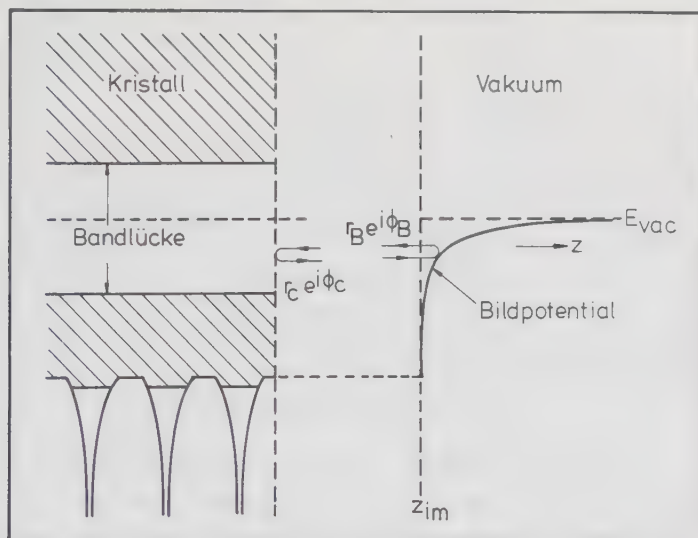


Abb.VI.3.1.: Schematischer Potentialverlauf in der Nähe der Kristalloberfläche. Oberflächenzustände entstehen durch Vielfachreflexion zwischen dem Kristallpotential (Bragg-Reflexion) und dem Bildpotential (aus /38/).

Für r_C und r_B gilt wegen der Flußerhaltung: $r_C \leq 1$ und $r_B \leq 1$, d.h., Gleichung VI.3.3. ist gleichbedeutend mit

$$(VI.3.4.) \quad r_C = r_B = 1$$

Diese Bedingung ist erfüllt,

- i) für Zustände, deren Gesamtenergie kleiner als die Vakuumenergie ist ($r_C = 1$) (oberhalb E_{vac} verhindert Impulserhaltung das Entweichen der Elektronenwelle aus dem Potentialtopf /22/,/43/);
- ii) wenn bei der Bindungsenergie des Zustandes eine Bandlücke in der Oberflächenbandstruktur des Kristalls existiert ($r_C = 1$).

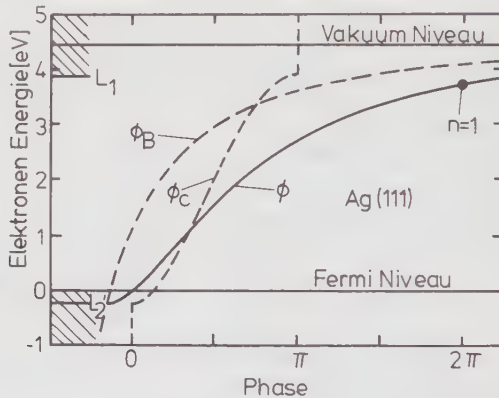


Abb.VI.3.2.: Verlauf der Phasen ϕ_B , ϕ_C sowie ϕ in der Bandlücke der Ag(111)-Oberfläche (aus /48/).

Gleichung VI.3.2. ist eine Quantisierungsbedingung für die Gesamtphasenänderung bei der Reflexion am Kristallpotential und am Bildpotential. Aufgrund der nicht bekannten genauen z -Abhängigkeit des Potentials an der Oberfläche können auch ϕ_C und ϕ_B nicht exakt berechnet werden. Näherungslösungen für ϕ_C und ϕ_B , insbesondere für großes z , können durch physikalisch plausible Annahmen angegeben werden. McRae /38/, /57/ berechnet die Energieabhängigkeit von ϕ_B bei Annahme eines idealen Columbpotentials:

$$(VI.3.5.) \quad V_B(z) \sim -1/4 z \quad ; \quad z > 0$$

und
$$V_B(z) = +\infty \quad ; \quad z < 0$$

in WKB-Näherung zu:

(VI.3.6.)

$$\phi_B = \pi/2 \cdot ((1\text{Rydberg}/(E_{\text{vac}} - \epsilon))^{1/2} - 1$$

mit

$$\epsilon = E - \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2 m_e$$

Smith /39/ berechnet die Energieabhängigkeit der Phase ϕ_C für den Fall einer "Shockley-invertierten" Bandlücke im Zweibändermodell. Der Phasensprung zwischen Bandlückenunterkante und Bandlückenoberkante beträgt $\pi/2$. Anpassung der nahezu freien Elektronenbänder ("NFE two band model" /46/, /47/) bei $z = 0$ an Lösungen für $z > 0$ ergibt für die Kristallphasenänderung von X_4' nach X_1 (bzw. L_2' nach L_1 an der (100)-Oberfläche) den Wert π .

In Abb.VI.3.2. und VI.3.3. ist die Energieabhängigkeit der Phasen ϕ_C und ϕ_B für Ag(111) und Cu(100) in dieser Näherung dargestellt /48/ (Die Energieabhängigkeit der Phasen ϕ_C und ϕ_B ist bei Ag(100) fast identisch zu Cu(100)). Bei Kenntnis von $\phi(E)$, der Lage der Bandlücke sowie des Vakuumniveaus läßt sich die Bindungsenergie der Oberflächenzustände bestimmen. Mit den genannten Näherungen erhält man für die Bindungsenergie der Bildladungszustände als Funktion von $k_{\parallel}$:

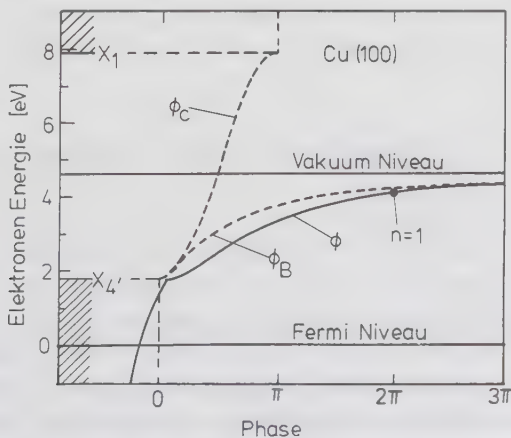


Abb.VI.3.3.:

Verlauf der Phasen ϕ_B , ϕ_C und ϕ in der Bandlücke der Cu(100)-Oberfläche (aus /48/). Der Phasenverlauf bei der Ag(100)-Oberfläche ist fast identisch.

$$(VI.3.7.) \quad E(k_{\parallel}) = E_{vac} - e_n + \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m_e$$

$$(VI.3.8.) \quad e_n = 1 \text{ Rydberg} / 16 \cdot (n+a)^2 \quad ; \quad n = 1, 2, \dots$$

$$(VI.3.9.) \quad a = (1 - \phi_C / \pi) / 2$$

Im folgenden werden die Ergebnisse der Phasenanalyse mit den 2PPE-Messungen verglichen, anschließend werden die Einschränkungen dieser Theorie diskutiert.

VI.3.1. Bindungsenergie an den (111)-Oberflächen

Das Vakuumniveau liegt bei der Ag- und Cu(111)-Oberfläche weniger als 1 eV oberhalb der Bandlückenoberkante (L_1 -Punkt). Der Beitrag von ϕ_C zur Gesamtphase beträgt nahezu π . Für den $n = 1$ Bindungszustand ($\phi = 2 \cdot \pi$) ergibt sich mit Formel VI.3.7.- VI.3.9. eine Bindungsenergie für Ag(111) von $E_B^1 = -0.75$ eV. Bereits für den $n = 2$ Zustand ($\phi = 4 \cdot \pi$) ist die Phase $\phi_C = \pi = \text{konstant}$. Damit folgt, daß die Bindungsenergie der höheren Rydbergzustände ($n \geq 2$) gleich der Bindungsenergie im Wasserstoffmodell (Gleichung VI.1.1.) ist. Dieses Ergebnis stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Ergebnissen der 2PPE überein.

VI.3.2. Bindungsenergie an den (100)-Oberflächen

Bei der (100)-Oberfläche von Ag und Cu liegt das Vakuumniveau etwa in der Mitte der Bandlücke. Der Beitrag von ϕ_C zur Gesamtphase ϕ ist damit deutlich geringer als bei den (111)-Oberflächen. Dies hat unmittelbar zur Folge, daß die Bildladungszustände bei den (100)-Oberflächen dichter am Vakuumniveau sind als bei den (111)-Oberflächen. Innerhalb des energetischen Bereiches der Rydbergserie variiert ϕ_C nur sehr wenig ($< 6\%$). Nimmt man deshalb ϕ_C als konstant an, so läßt sich mit den Formeln VI.3.7. - VI.3.9. die Bindungsenergie für die Bildladungszustände mit Hilfe des Quantendefektparameters a beschreiben:

$$\phi_C \approx \pi/2 \quad \Rightarrow \quad a = 1/2 (1 - \phi_C/\pi) = 0.25$$

$$\Rightarrow E_B^n \approx E_{vac} - 0.85 \text{ eV} / (n+0.25)^2 \quad ; (k_{||} = 0) , n \geq 1$$

Tabelle VI.3.1. gibt eine Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Werte. Das Phasenanalysenmodell ist die erste Theorie, welche spezifische Kristalleigenschaften (Lage der Bandlücke und des Vakuumniveaus) berücksichtigt und damit die unterschiedlichen Bindungsenergien bei der (111)- und (100)-Oberfläche von Ag und Cu erklären kann.

Tabelle VI.3.1.: Vergleich der Ergebnisse des Phasenmodells mit den 2PPE-Messungen

	<u>Phasenmodell</u> /40/,/48/,/49/		<u>2PPE</u>	
	n = 1	n = 2	n = 1	n = 2
Ag(111)	-0.75	-0.21	-0.77 eV	-0.23 eV
Ag(100)	-0.53	-0.17	-0.53 eV	-0.16 eV
Cu(111)	-0.80	---	-0.83 eV/60/	---
Cu(100)	-0.50	-0.18	-0.57 eV/60/	-0.18 eV
Ni(111)	-0.69	---	-0.81 eV/60/	---

VI.3.3. Kritische Anmerkungen zum Phasenanalysenmodell

Die vorgestellte Phasentheorie ist in der Lage, die Bindungsenergie der Bildladungszustände an der Ag- und Cu-Oberfläche quantitativ zu beschreiben. In /60/ wird gezeigt, daß dieses Modell bei der Ni(111)-Oberfläche keine Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt. Die experimentelle Bindungsenergie des Ni(111) n = 1 Bildpotentialzustandes wurde

dort zu $E_B^{n=1} = 0.82 \text{ eV}$ bestimmt. Aus dem Phasenmodell ergibt sich bei Ni(111) eine Bindungsenergie von -0.64 eV /58/. Garrett und Smith berechnen die Bindungsenergie des $n = 1$ Zustandes an der Ni(111)-Oberfläche mit einer "empirischen Phasenabhängigkeit" $\phi(E)$ zu 0.80 eV . $\phi_C(E)$ wird dabei in "inlayer termination" bestimmt, d.h., der Bildebenenabstand wird willkürlich zwischen letzter Atomlage und Jellium-Kante gelegt. Dies widerspricht jedoch LDA bzw. NLXC Rechnungen von Lang und Kohn /52/ bzw. Ossicini et al. /55/ (s. Kap. VI.4.) Bei Anwendung der NFE-Näherung für ϕ_C bzw. der WKB-Näherung für ϕ_B /39/, /38/ erhält man für die Bindungsenergie bei Ni(111) den Wert $E_B^1 = -0.64 \text{ eV}$.

Die Gründe für diese Diskrepanz liegen vermutlich in den Näherungen, die in dem Phasenmodell gemacht wurden:

- i.) die Wellenfunktion innerhalb des durch das Bildpotential und durch das Kristallpotential definierten Potentialtopfes sind Blochwellen /22/, welche durch ebene Wellen approximiert werden;
- ii.) die $X_4' - X_1$ - Bandlücke wird in der Näherung fast freier Elektronen beschrieben (die Wellenfunktionen in der Nähe der Bandkanten werden als Linearkombination ebener Wellen dargestellt);
- iii.) die Dämpfung der Elektronenwellenfunktion wird vernachlässigt ($r_C = r_B = 1$);
- iv.) die Lage der Bildebene z_0 wird willkürlich festgelegt, (im nächsten Abschnitt werden Theorien vorgestellt, welche die Lage der Bildebene bestimmen);
- v.) das Potential vor der Kristalloberfläche wird durch das idealisierte Wasserstoffpotential ersetzt;
- vi.) der Einfluß der d-Bänder auf die Bildladungszustände wird vernachlässigt /35/.

Insbesondere die letzte Näherung kann die Ursache für das Versagen des Phasenmodells bei Ni sein. Während bei Ag und Cu die d-Bänder deutlich unterhalb der Fermienergie liegen, erstrecken sich bei Ni die d-Bänder bis zur Fermikante. Der Einfluß der anderen Näherungen wird teilweise in der Literatur diskutiert /35/, /39/, eine konsistente Erklärung für die Abweichungen bei Ni folgt daraus jedoch nicht.

VI.4. Weitere Modelle

Die bisher vorgestellten Modelle zur Beschreibung der Bildpotentiale an Metalloberflächen sind insofern unbefriedigend, als sie z.T. sehr willkürliche Annahmen einführen müssen, um zu Ergebnissen zu kommen, die mit dem Experiment übereinstimmen.

Lang und Kohn /52/ haben erstmals, aufbauend auf der "Dichte-Funktional-Theorie" von Hohenberg, Kohn und Sham /53/, die induzierte Oberflächenladungsdichte als Funktion des Abstandes von der Oberfläche in lokaler Dichte-Aproximation (LDA) berechnet. Sie konnten zeigen, daß:

- i.) das Potential der induzierten Oberflächenladungsverteilung nahezu identisch mit dem klassischen Bildpotential ist /18/, wenn die Bildladungsebene etwa 1.5 a.u. außerhalb der Jellium-Kante gelegt wird (vergl. Tabelle I Ref./52/) (allerdings zeigt das Potential von Lang und Kohn nicht die asymptotische $-1/4z$ -Abhängigkeit /55/);
- ii.) der Abstand z_0 der effektiven Metalloberfläche (=Bildebenenabstand) gleich dem Schwerpunkt der induzierten Ladungsdichteverteilung ist (zu ähnlichem Ergebnis gelangen auch Appelbaum und Haman /54/);
- iii.) die positiven Ionen infolge der starken Abschirmung durch die Kristallelektronen nicht durch das externe Feld in ihrer Lage verschoben werden.

In einer neueren Arbeit von Ossicini et al. /55/ wird aufbauend auf der Arbeit von Lang und Kohn das Oberflächenpotential und die Lage der Bildebene unter Berücksichtigung der nichtlokalen Austausch-Korrelationsenergie berechnet. Die Autoren gelangen zu dem Ergebnis, daß das Austausch-Korrelationspotential im Abstand weniger Angström ($3 \text{ \AA}$ für $r_s = 3$) identisch mit dem klassischen Coulomb Potential ist. Die Bildebene z_0 liegt etwa 0.85 - 0.26 a.u. (für $r_s = 2 - 5$) vor der Jelliumkante.

P.Gies /56/ kommt zu ähnlichem Bildebenenabstand ($z_0 = 0.33 - 0.14$ a.u. für $r_s = 3 - 5$) durch selbstkonsistente Jelliumrechnungen unter Berücksichtigung der nichtlokalen Austausch-Korrelationsenergie (Vielteilcheneffekten). In die-

ser Arbeit wird gezeigt, daß das Oberflächen-Bildpotential nahezu unabhängig von r_s , d.h., von der Elektronenladungsdichte $g_e = (4/3\pi \cdot r_s^3)^{-1}$ ist und wenige Ångström vor der Metalloberfläche mit dem klassischen Bildpotential übereinstimmt. Durch die Lösung der Schrödingergleichung mit diesem effektiven Potential (= Bildladungspotential + Austausch-Korrelationspotential) vor der Oberfläche und einer unendlich hohen Potentialbarriere an der Jelliumkante ($z = 0$), wird in /56/ die Bindungsenergie der Bildpotentialzustände berechnet. Gies gelangt für $r_s = 3$ zu Rydberg-ähnlichen Bindungsenergien ($z_0 = 0.25 \text{ Å}$, $E_B^{n=1} = -0.86 \text{ eV}$, $E_B^{n=2} = 0.22 \text{ eV}$). Der Autor weist aber darauf hin, daß diese Übereinstimmung zufällig ist. Das Modell unterscheidet sich in zwei wesentlichen Punkten vom einfachen Wasserstoffmodell: Zum einen ist die Lage der Bildebene nach außen verschoben. Dies hat zur Folge, daß die Bindungsenergie der Bildladungszustände größer wird. Zum anderen bleibt das Potential in der Nähe der Oberfläche endlich (es konvergiert gegen das Volumenpotential des Kristalls). Dies hat nach Gies zur Folge, daß die Bindungsenergie kleiner wird. Beide Effekte heben sich bei $r_s = 3$ gegenseitig auf, so daß die tatsächliche Bindungsenergie gleich der des Wasserstoffmodells ist.

Den hier skizzierten Modellen /52/-/56/ ist gemeinsam, daß sie die physikalischen Verhältnisse an der Metalloberfläche besser beschreiben als das halbempirische Phasenmodell. Leider gibt es bisher keine Theorie, welche den Übergangsbereich zwischen Bildpotential und Kristallpotential selbstkonsistent am realen Kristall (nicht Jellium-Metall) beschreibt und damit zu einer oberflächenspezifischen Beschreibung der Bildpotentialzustände gelangt.

Thörner und Borstel /76/ ermitteln das Oberflächenpotential mit dem inversen Einstufenmodell der Photoemission, indem sie das $1/4z$ - Potential der Bildladung in der Nähe der Kristalloberfläche mit Hilfe eines Polynoms 3. Grades stetig differenzierbar an das innere Potential des Kristalls anpassen. Die dabei auftretenden freien Parameter werden durch experimentelle Daten (1PPE, INVPES und 2PPE) festgelegt. Sie gelangen damit in diesem Modell zu einer sehr exakten Festlegung des Potentialverlaufs. Die Bildebene bestimmen sie bei Cu(100) zu $-0.75 \text{ Å} \pm 0.05$.

VI.5. Effektive Masse der Bildladungselektronen

Mit der 2PPE konnten an einigen Oberflächen (Ag(111), Ag(100) und Cu(100)) auch die effektive Masse der Elektronen im $n = 1$ Bildladungszustand bestimmt werden. Die Meßgenauigkeit war bei diesen Messungen etwa um einen Faktor 2 besser als bei den bisherigen Messungen mit inverser Photoemission. Die effektive Masse der Bildladungselektronen an der Ag und Cu(100)-Oberfläche unterscheidet sich nur wenig von der eines freien Elektrons (m^*/m (Ag(100)) = 1.15 ± 0.1 , m^*/m (Cu(100)) = 0.89 ± 0.1). Bei Ag(111) konnte jedoch eine signifikante Abweichung von dem Wert der freien Elektronenmasse festgestellt werden ($m^*/m = 1.30 \pm 0.15$). Die Meßwerte sind mit denen der inversen Photoemission konsistent.

In Kapitel VI.2. wurde gezeigt, daß das von Garcia et al. /28/ vorgeschlagene Korrugationsmodell die beobachteten effektiven Massen und Bindungsenergien nicht erklären kann.

Echenique und Pendry /59/ und Pendry et al. /44/ diskutieren die effektive Masse der Bildladungselektronen unter Berücksichtigung folgender möglicher Beiträge:

- Elektron-Loch Wechselwirkung,
- Korrugation,
- Vielteilcheneffekten,
- Plasmoneneffekten und
- Phononeneffekten.

Sie kommen dabei zu dem Ergebnis, daß die effektive Masse der Bildladungselektronen maximal wenige Prozent von der freien Elektronenmasse abweichen sollte.

Garrett und Smith /78/ berechnen die effektive Masse der Bildladungszustände im Phasenanalysemodell, indem sie die Abhängigkeit der Phase $\Phi_C(E)$ von $k_{||}$ berücksichtigen. Mit diesem Ansatz gelangen sie zu effektiven Massen, die z.T. deutlich von eins abweichen und mit den 2PPE-Messungen gut übereinstimmen. Es ist allerdings fraglich, ob das verwendete 2 Bändermodell auch bei $k_{||} \neq 0$ angewendet werden darf /76/.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die experimentell beobachteten Werte für die effektive Masse der Bildladungselektronen noch nicht verstanden sind.

VII. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Elektronenenergieanalysator aufgebaut, der die winkel- und energieaufgelöste Messung von Photoelektronen erlaubt.

Mit einer Edelgasresonanzlampe als Lichtquelle konnte winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie besetzter elektronischer Zustände durchgeführt werden. An den energetisch scharfen Oberflächenzuständen der Ag(111)- und Cu(111)-Oberfläche wurden die Eigenschaften des Analysators getestet. Durch Messung der Breite der Einphotonenspektren konnte die Austrittsarbeit der Oberflächen mit einer Genauigkeit von ± 20 meV bestimmt werden.

Ein Excimer-Laser gepumpter Farbstofflaser ermöglichte die Anregung von Zweiphotonen-Photoelektronen. Damit konnten unbesetzte elektronische Zustände zwischen Fermienergie und Vakuumniveau mit guter Winkel und Energieauflösung spektroskopiert werden. Untersucht wurden die Bildladungszustände der Ag(111)- und Ag(100)-Oberfläche.

An der Ag(111)-Oberfläche diente der besetzte Oberflächenzustand bei $k_{||} = 0$ als scharfer Ausgangszustand zur Besetzung der Bildladungszustände. Durch Abstimmung der Photonenenergie auf die Energiedifferenz zwischen Bildladungszustand und Oberflächenzustand war es möglich, den Bildladungszustand resonant zu besetzen. Aus der Resonanzphotonenenergie konnte die Bindungsenergie der Bildladungszustände mit einer Genauigkeit von ± 30 meV bestimmt werden. Unabhängig davon war es möglich, die Bindungsenergie durch Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen mit der gleichen Präzision zu ermitteln.

An der Ag(111)-Oberfläche war es erstmals möglich drei Zustände der Rydberg-ähnlichen Serie aufzulösen. Die Genauigkeit in der Bestimmung der Bindungsenergie konnte gegenüber der inversen Photoemission um den Faktor 10 verbessert werden.

Die effektive Masse der Bildladungselektronen wurde durch Messung der Energieverteilung als Funktion des Emissionswinkels der Photoelektronen bestimmt. Neben der resonanten Besetzung der Bildladungszustände war auch eine nicht-resonante Besetzung über Volumenzustände nachweisbar. Die Beobachtung eines "pooling"-Prozesses (Emission aufgrund von Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Bildpotentialzustand) zeigt, daß eine sehr effiziente Besetzung der Bildladungszustände erfolgte.

Auch an der Ag(100)-Oberfläche konnten Bildladungszustände beobachtet werden. An dieser Oberfläche existiert kein besetzter Oberflächenzustand in Normalenrichtung, d.h., eine resonante Anregung der Bildpotentialzustände war bei der (100)-Oberfläche nicht möglich. Durch die Messung der beiden untersten Zustände der Bildladungsserie konnte gezeigt werden, daß die Methode der Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie bei einer großen Klasse von Oberflächen anwendbar ist.

Zusammen mit den Messungen an Cu- und Ni-Oberflächen von F.Hage /60/ konnte erstmals eindeutig nachgewiesen werden, daß die Bindungsenergie der Bildpotentialzustände Kristallorientierungsabhängig, jedoch nahezu unabhängig von der Art des Materials ist.

Die Ergebnisse wurden mit theoretischen Modellen verglichen. Halbempirische Modelle wie die Phasenanalyse /39/, /44/ sind in der Lage, die beobachteten Tendenzen in der Bindungsenergie zu erklären. Das von Garcia et al. /28/ vorgeschlagene Korrugationsmodell ist nicht geeignet, die experimentellen Ergebnisse zu erklären. Die an der Ag(111)-Oberfläche gemessene effektive Masse der Elektronen im $n = 1$ Bildladungszustand ist vom theoretischen Standpunkt noch nicht verstanden.

VIII. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- /1/ F.J.Himpel und Th.Fauster,
J.Vac.Sci.Technol.A2, 815 (1982)
- /2/ W.Altmann, V.Dose, A.Goldmann, U.Kolac und J.Rogozik,
Phys.Rev.B29, 3015 (1984)
- /3/ R.E.B.Makinson und M.J.Buckingham,
Proc.Phys.Soc. (London) A64,138 (1951)
- /4/ M.Bensoussan und J.M.Moison,
Phys.Rev.B27, 5192 (1983)
- /5/ A.M.Malvezzi, H.Kurz und N.Bloembergen,
Appl.Phys.A36, 143 (1985)
- /6/ F.Hage, Diplomarbeit, Universität München (1981)
- /7/ K.Giesen, Diplomarbeit, Universität München (1981)
- /8/ E.M.Logothetis und P.L.Hartman,
Phys.Rev.187, 460 (1969)
- M.Wautelet, J.P.Delrue und L.D.Laude,
J.Phys.F9, 1579 (1979)
- H.W.Rudolf, D.Rieger und W.Steinmann,
Solid State Commun.34, 427 (1980)
- V.Saile, D.Rieger, W.Steinmann und T.Wegehaupt,
Phys.Lett.79A, 221 (1980)
- J.M.Moison und M.Bensoussan,
Solid State Commun.39, 1213 (1981)
- M.Bensoussan, J.M.Moison, B.Stoesz und C.Seбенne,
Phys.Rev.B23, 992 (1981)

- /9/ H.W.Rudolf, Dissertation, Universität München (1980)
- /11/ J.Bokor, R.Haight, R.H.Storz, J.Stark, R.R.Freeman
und P.H.Bucksbaum,
Phys.Rev.B32, 3669 (1985)
- /12/ I.Tamm,
Z.Physik 76, 848 (1932)
- W.Shockley,
Phys.Rev.56, 317 (1939)
- J.Bardeen,
Phys.Rev.71, 717 (1947)
- /13/ P.Heimann, H.Neddermeyer und H.F.Roloff,
J.Phys.C10, L17 (1977)
- /14/ T.C.Hsieh, T.Miller und T.C.Chiang,
Phys.Rev.Lett.55, 2483 (1985)
- /15/ R.Courths, H.Wern, U.Hau, B.Cord, V.Bachelier und
S.Hüfner,
J.Phys.F14, 1559 (1984)
- /16/ S.D.Kevan,
Phys.Rev.Lett.50, 526 (1983)
- /17/ H.J.Rieß, Diplomarbeit, Universität München (1986)
- /18/ L.D.Landau und E.E.Lifschitz,
"Electrodynamics of Continuous Media"
Pergamon Press, London (1960), S.40
- /19/ M.W.Cole und M.H.Cohen,
Phys.Rev.Lett.23, 1238 (1969)
- /20/ D.Straub und F.J.Himpsel,
Phys.Rev.B33, 2256 (1986)

- /21/ T.S.Rahman und D.L.Mills,
Phys.Rev.B21, 1432 (1980)
- /22/ P.M.Echenique und J.B.Pendry,
J.Phys.C11, 2065 (1978)
- /23/ T.R.Brown und C.C.Grimes,
Phys.Rev.Lett.29, 1233 (1972)
- C.C.Grimes und T.R.Brown,
Phys.Rev.Lett.32,280 (1974)
- /24/ R.E.Dietz, E.G.McRae und R.L.Campbell,
Phys.Rev.Lett.45, 1280 (1980)
- /25/ P.D.Johnson und N.V.Smith,
Phys.Rev.B27, 2527 (1983)
- /26/ V.Dose, W.Altmann, A.Goldmann, U.Kolac und J.Rogozik,
Phys.Rev.Lett.52, 1919 (1984)
- /27/ D.Straub und F.J.Himpsel,
Phys.Rev.Lett.52, 1922 (1984)
- /28/ N.Garcia, B.Reihl, K.H.Frank und A.R.Williams,
Phys.Rev.Lett.54, 591 (1985)
- /29/ J.Hermanson,
Solid State Com.22, 9 (1980)
- /30/ W.Eberhardt und F.J.Himpsel,
Phys.Rev.B21, 5572 (1980)
- /31/ S.L.Hulbert, P.D.Johnson, N.G.Stoffel und N.V.Smith,
Phys.Rev.B32, 3451 (1985)
- /32/ M.Chelvayohan und C.H.B.Mee,
J.Phys.C15, 2305 (1982)

- A.W.Dweydari, C.H.B.Mee,
Phys.Status Solidi a17, 247 (1973)

- /33/ K.Giesen, F.Hage, F.J.Himpsel, H.J.Rieß und
W.Steinmann,
Phys.Rev.Lett.55, 300 (1985)
Die Austrittsarbeit von Ag(111) wurde in dieser Arbeit zu 4.49 eV angegeben. Dieser Wert ist nicht korrekt, da die genaue Lage des Fermi-niveaus nicht bekannt war.

- /34/ J.A.Knapp, F.J.Himpsel und D.Eastman,
Phys.Rev.B19, 4952 (1979)

- /35/ A.Goldmann, V.Dose und G.Borstel,
Phys.Rev.B32, 1971 (1985)

- /36/ W.Boeck und D.M.Kolb,
Surf.Sci.118, 613 (1982)

- /37/ B.Reihl, R.R.Schlittler und H.Neff,
Phys.Rev.Lett.52, 1826 (1984)

- /38/ E.G.McRae,
Rev. of Mod.Phys.51, 541 (1979)

- /39/ N.V.Smith,
Phys.Rev.B32, 3549 (1985)

- /40/ S.L.Hulbert, P.D.Johnson, N.G.Stoffel, W.A.Royer
und N.V.Smith,
- Phys.Rev.B31, 6815 (1985)

- /41/ P.M.Echenique, F.Flores und F.Sols,
Phys.Rev.Lett.55, 2348 (1985)

- /42/ J.Baussells und P.M.Echenique,
Phys.Rev.B33, 1471 (1986)

- /43/ A.Goldmann, M.Donath, W.Altmann und V.Dose,
Phys.Rev.B32, 837 (1985)
- /44/ J.B.Pendry, C.G.Larsson und P.M.Echenique,
Surf.Sci.166, 57 (1986)
- /45/ J.B.Pendry und S.J.Gurman,
Surf.Sci.49, 87 (1975)
- /46/ D.S.Bondreaux und V.Heine,
Surf.Sci.8, 426 (1967)
- /47/ F.Forstmann,
Z.Phys.235, 69 (1970)
- /48/ S.L.Hulbert, P.D.Johnson, N.G.Stoffel und N.V.Smith,
Phys.Rev.B32, 3451 (1985)
- /49/ N.V.Smith,
Private Mitteilung
- /50/ M.Weinert, S.L.Hulbert und P.D.Johnson,
Pys.Rev.Lett.55, 2055 (1985)
- /51/ K.Giesen, F.Hage, F.J.Himpsel, H.J.Rieß, W.Steinmann
und N.V.Smith,
eingereicht bei Phys.Rev.B
- /52/ N.D.Lang und W.Kohn,
Phys.Rev.B7, 3541 (1973)
- /53/ P.Hohenberg und W.Kohn,
Phys.Rev.137, B864 (1964)
- W.Kohn und L.J.Sham,
Phys.Rev.140, A1133 (1965)
- /54/ J.A.Appelbaum und D.R.Hamann,
Phys.Rev.b6, 1122 (1972)

- /55/ S.Ossicini, C.M.Bertoni und P.Gies,
eingereicht bei Europhysics Lett.
- /56/ P.Gies,
eingereicht bei J.Phys.C
- /57/ E.G.McRae und M.L.Kane,
Surf.Sci.**108**, 435 (1981)
- /58/ R.F.Garrett und N.V.Smith,
Phys.Rev.B, März 1986
- /59/ P.M.Echenique und J.B.Pendry,
Surf.Sci.**166**, 69 (1986)
und Referenzen darin
- /60/ F.Hage, Dissertation, Universität München (1986)
- /61/ H.J.Levinstein und W.H.Robinson,
J.Appl.Phys.**33**, 3149 (1962)
- /62/ C.E.Kuyatt und J.A.Simpson,
Rev.Sci.Instrum.**38**, 103 (1967)
- /63/ C.E.Kuyatt,
"Elektron Optics Lectures", 1967
unveröffentlicht
- /64/ E.W.Plummer und W.Eberhardt,
Adv.Chem.Phys.**49**, 533 (1982)
- /65/ D.Roy und J.D.Carette,
in **"Electron Spectroscopy for Surface Analysis"**,
Editor: H.Ibach (Springer, Berlin 1977)
- /66/ W.Glaser,
"Grundlagen der Elektronenoptik"
Springer Verlag, Wien (1952)

- /67/ J.Fink und E.Kiskers,
Rev.Sci.Instrum.**51**, 918 (1980)
- /68/ E.Kiskers,
Rev.Sci.Instrum.**53**, 114 (1982)
- /69/ E.H.A.Granneman und M.J.van der Wiel,
**"Transport,Dispersion and Detection of Electrons,
Ions and Neutrals"**,
in "Handbook of Synchrotron Radiation"
Editor: E.E.Koch, FOM Amsterdam (1979)
- /70/ E.M.Purcell,
Phys.Rev.**54**, 818 (1938)
- /71/ J.H.Parker und R.W.Warren,
Rev.Sci.Instrum.**33**, 948 (1962)
- /72/ P.Heimann, J.Hermanson, H.Mioska und H.Neddermeyer,
Phys.Rev.Lett.**42**, 1782 (1979)
Phys.Rev.B**20**, 3059 (1979)
- /73/ P.Thiry, D.Chaudesois, J.LeCante, C.Guillot,
P.Pinchaux und Y.Petroff,
Phys.Rev.Lett.**43**, 82 (1979)
- /74/ A.Baalmann, Dissertation, Univers. Osnabrück (1984)
- /75/ R.Herzog,
Z.f.Physik **89**, 447 (1934)
- /76/ G.Thörner und G.Borstel,
ECOSS-8 Sonderband Surf.Sci. (1986)
und private Mitteilung
- /77/ F.J.Himpsel,
private Mitteilung
- /78/ K.M.Ho, C.L.Fu, S.H.Liu, D.M.Kolb und G.Piazza,
J.Electroanal.Chem.**150**, 235 (1983)

- /79/ K.Giesen, F.Hage, F.J.Himpfel, H.J.Rieß und
W.Steinmann,
Phy.Rev.B**33**, 5241 (1986)
- /80/ M.Wautelet und L.D.Laude,
Phys.Rev.Lett.**38**, 40 (1977)
- /81/ R.T.Williams, J.C.Rife, T.R.Royt und M.N.Kabler,
J.Vac.Sci.Technol.**19**, 367 (1981)
- /82/ R.T.Williams, T.R.Royt, J.C.Rife, J.P.Long und
M.N.Kabler,
J.Vac.Sci.Technol.**21**, 509 (1982)
- /83/ K.Giesen, F.Hage und W.Steinmann,
Ann. of the Israel Phys.Soc.**6**, 446 (1983)
- /84/ J.A.R.Samson und G.N.Haddad,
J.Opt.Soc.Am.**64**, 1346 (1974)
- /85/ P.J.Bassett, T.E.Gallon und M.Prutton,
J.Phys.E**5**, 1008 (1972)
- /86/ R.Rosei, C.H.Culp und J.W.Weaver,
Phys.Rev.B**10**, 484 (1974)
- An-Bun Chen und B.Segull,
Solid State Commun.**18**, 149 (1976)

L E B E N S L A U F

Name	Karl Giesen
Geburtsdatum	12. Juni 1954
Geburtsort	Dreimühlen

Ausbildungsdaten

Schulausbildung	1960-1969	Volksschule Eiserfey
	1969-1971	Gewerbeschule Kall
	1971-1973	Fachoberschule Köln, -Abendform-
	1973-1975	Aufbaugymnasium Köln, Abschluß: Abitur am 18. Mai 1975
Berufsausbildung	1971-1973	Chemielaborantenlehre am I.Chemischen Institut der Uni Köln Abschluß: Chemielaborant
Studium	1975-1977	Studium der Physik an der Technischen Hochschule Aachen
	1977-1981	Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München
	1979-1981	Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Wulf Steinmann Thema: "Zweiphotonen-Photoemission aus Silizium: Lichtquelle, Strahlengang und Datenerfassungssystem"
Studienabschluß	23.12.1981	Diplom in Physik
	seit 1982	Arbeiten zur Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. Wulf Steinmann
	1982-1983	Beschäftigung im Sonderforschungsbereich 128
	1984-1986	Wissenschaftlicher Angestellter der Universität München

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die durch ihre Unterstützung am Zustandekommen dieser Arbeit beteiligt waren.

Mein besonderer Dank gilt Friedhelm Hage, der einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet hat. Die langjährige Zusammenarbeit mit ihm hat mir sehr viel Freude gemacht.

Herrn Prof. Dr. W. Steinmann danke ich, daß er diese Arbeit ermöglichte und für sein entgegengebrachtes Interesse.

Franz Josef Himpsel möchte ich für die vielen wertvollen Diskussionen und Ratschläge herzlich danken.

Mein Dank gilt den Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit, insbesondere Hans Jürgen Rieß.

Mein Dank gilt ferner den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstätten der Sektion Physik, besonders Herrn Alfons Selzle und Josef Wieser für die sorgfältige Anfertigung der Arbeiten zum experimentellen Aufbau und die hilfreiche Zusammenarbeit.

